ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 JUILLET 1924.

PRÉSIDENCE DE M. GUILLAUME BIGOURDAN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Carracido**, président de l'Académie des Sciences de Madrid, professeur de Chimie biologique et recteur de la Faculté des Sciences de Madrid, qui assiste à la séance.

M. A. **Lacroix** fait hommage du *Discours* qu'il a prononcé à la séance de clôture du *Congrès des Sociétés savantes*, le samedi 26 avril 1924, à Dijon.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Autoxydation et action antioxygène. Propriétés catalytiques du soufre et de ses composés; généralisation du phénomène* (X). Note [1] de MM. **Charles Moureu**, **Charles Dufraisse** et **Marius Badoche**.

Dans une Note récente Moureu et Dufraisse ont annoncé que, conformément aux prévisions suggérées par la théorie qu'ils ont conçue, le soufre et ses composés jouissaient de propriétés catalytiques remarquables dans les réactions d'autoxydation. Nous présenterons ici un grand nombre d'expériences très variées, qui établiront le caractère général du phénomène.

Nous avons étudié les corps autoxydables suivants : aldéhyde benzoïque, acroléine, styrolène, essence de térébenthine, huile de lin, sulfite de sodium.

Voici, d'autre part, les catalyseurs mis en œuvre : soufre, sesquisulfure de phosphore P^4S^3; sulfures d'arsenic, d'antimoine, de bismuth, d'étain (SSn), de sodium (SNa^2), d'argent, de zinc, de cadmium, de fer, de manganèse (vert, rose desséché et rose non desséché), de nickel, de

---

(1) Séance du 21 juillet 1924.

cobalt, de plomb, de cuivre, de mercure; hydrosulfite, hyposulfite, sulfite et bisulfite de sodium (sol. com.); éthylmercaptan, thiophénol, monothiohydroquinone et éther carboxéthylé correspondant; sulfures de méthyle, d'éthyle, d'allyle, de phényle; thiodiglycol; disulfures de diméthyle [$(CH^3)^2S^2$], de diéthyle, de diéthylène, de diphényle; éthylthiocarbonates de potassium [$OC(SK)(OC^2H^5)$], d'éthyle; méthylxanthogénates de sodium [$SC(SNa)OCH^3$)], de méthyle; éthylxanthogénates de potassium, de sodium; dixanthogène éthylique [$SC(OC^2H^5)S-]^2$, sulfure de carbone; sénévols méthylique, éthylique, allylique, phénylique; sulfocyanures de potassium, d'ammonium, de guanidine, de méthyle, d'éthyle; disulfocyanure d'éthylène; méthylxanthogénamide $SC(NH^2)(OCH^3)$], éthylxanthogénamide, éthylxanthogénanilide($-NHC^6H^5$); thiourée, thiosinnamine, diphénylthiourée sym.; acides thioglycolique ($CH^2SH - CO^2H$), thiolactique, thiohydracrylique; acides thiodilactique $S(CH=)^2$, thiodihydracrylique; acides dithiodiglycolique $S^2(CH^2-)^2$, dithiodilactique, dithiodihydracrylique; acides éthylxanthogénatoacétique $SC(OC^2H^5)S - CH^2 - CO^2H$, éthylxanthogénatopropionique-α, éthylxanthogénatopropionique-β. Ces 71 corps ont été étudiés à la dose de $\frac{1}{100}$; dans quelques cas on a expérimenté à des doses moindres [1].

Nous nous bornerons à relater ici les essais les plus instructifs.

Aldéhyde benzoïque. — C'est avec ce corps que nous avons fait les essais les plus nombreux, son cas étant le plus simple (le soufre a été étudié déjà par Moureu et Dufraisse jusqu'à la dose du cent-millième).

D'une manière générale, une action catalytique nette (positive ou négative) a été constatée, et elle était, dans presque tous les cas, négative.

a. Comme catalyseur positif particulièrement actif, nous citerons le sulfure de manganèse (vert et rose desséché). Il accélère tellement l'autoxydation que l'absorption de l'oxygène se fait à la vitesse même de dissolution du gaz; aussi le liquide s'échauffe-t-il si l'on agite; l'accélération est trop élevée pour que nous puissions la mesurer par notre technique habituelle. Cette expérience, très frappante, est à rapprocher des classiques recherches de Gabriel Bertrand sur les oxydases, dont les actions sont liées à la présence nécessaire du manganèse. Fait curieux, le sulfure de fer, pourtant très voisin du sulfure de manganèse, s'est montré antioxygène. La même

---

(1) Des expériences sur d'autres catalyseurs sont en cours. Nous nous proposons d'étudier spécialement quelques composés sulfurés d'une grande importance en biologie : cystine, cystéine, glutathion, etc.

observation s'applique à deux sulfures encore plus voisins : le sulfure de cobalt, accélérateur (moins actif toutefois que le sulfure de manganèse) de l'autoxydation, et le sulfure de nickel, ralentisseur. Il n'apparaît pas qu'il s'agisse ici d'une propriété spécifique de l'ion métallique qui produirait l'une ou l'autre des deux actions inverses; nous avons observé, en effet, que vis-à-vis de la même aldéhyde benzoïque le chlorure de nickel est accélérateur, tandis que l'iodure est ralentisseur. Nous pouvons ajouter que, pareillement, nous avons encore trouvé, vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque, le chlorure de manganèse accélérateur et l'iodure ralentisseur. Chose encore plus curieuse, le sulfure de manganèse lui-même s'est montré antioxygène lorsque nous l'avons employé sous la forme rose avant la dessiccation, et l'on verra d'ailleurs plus loin (styrolène) que le sulfure vert peut être, lui aussi, antioxygéne. Il suit de là que le manganèse n'apporte pas nécessairement avec lui la propriété pro-oxygène. On doit considérer, en définitive, l'action globale de la molécule, où le rôle principal appartiendrait au soufre; l'action du métalloïde serait plus ou moins modifiée, ou même orientée, par le métal auquel il est combiné, suivant la nature de ce métal. L'état physique du sulfure doit aussi avoir un rôle très important.

Mentionnons encore, comme catalyseurs positifs (faibles), le sulfure de carbone, le sulfure de sodium et l'éthylthiocarbonate d'éthyle.

b. Parmi les catalyseurs négatifs (antioxygènes) les plus actifs nous citerons, par ordre d'activité décroissante : l'éthylxanthogénanilide, qui est aussi active que le soufre et l'hydroquinone; le sesquisulfure de phosphore, le thiophénol, la méthylxanthogénamide, le disulfure de diphényle, l'éthylxanthogénate de potassium, la diphénylthiourée, l'éthylxanthogénamide, les méthyl- et éthylxanthogénates de sodium. Ces divers corps se sont montrés encore actifs à la dose du dix-millième. Notons spécialement le cas du sesquisulfure de phosphore, qui se comporte comme un antioxygène très actif; or, ce corps, *exclusivement constitué par deux éléments très avides d'oxygène* (surtout le phosphore), est lui-même très oxydable (autoxydation à la température ordinaire, phosphorescence et même inflammation spontanée à température peu élevée), cette oxydabilité étant d'ailleurs telle qu'elle sert de base à une importante industrie (allumettes).

Les sulfures minéraux autres que les sulfures de manganèse, de cobalt et de sodium (lesquels, comme nous l'avons dit plus haut, se sont montrés catalyseurs positifs), sont des antioxygènes assez actifs, sauf ceux de zinc et de mercure (peu actifs) et surtout d'argent (presque inactif).

Les corps suivants, moins actifs que la plupart des précédents, le sont

encore nettement à la dose du centième : thiourée, thiosinnamine; acides thiolactique et thiohydracrylique (l'acide thioglycolique est beaucoup moins actif); éthyldixanthogène, sulfures de méthyle et d'éthyle, disulfures de diméthyle et de diéthyle, éthylmercaptan, monothiohydroquinone et son éther carboxéthylé ; thiodiglycol ; méthylxanthogénate de méthyle (dont les propriétés antioxygènes ont été entrevues par Delépine, qui considérait que ce corps et ses analogues étaient leurs propres antioxygènes); sulfure de phényle, disulfocyanure d'éthylène, sulfocyanures de potassium, d'ammonium, de guanidine; sulfite de sodium, bisulfite de sodium.

Enfin, comme antioxygènes encore moins actifs, nous citerons les sénévols et le sulfocyanure de méthyle.

c. D'après ces résultats, il paraît difficile de formuler une règle concernant l'action des groupements dans la molécule des catalyseurs. Quelques remarques peuvent cependant être faites.

On voit tout d'abord que le radical phényle paraît exalter, en général, la propriété antioxygène : le phénylmercaptan (thiophénol), par exemple, est beaucoup plus actif que l'éthylmercaptan; pareillement, le disulfure de diphényle est plus actif que les disulfures de diméthyle et de diéthyle, et l'éthylxanthogénanilide est plus active que l'éthylxanthogénamide. Notons que, dans la série parallèle des composée oxygénés, les phénols sont de même beaucoup plus actifs que les alcools. Toutefois, dans les sénévols et le sulfure de phényle, le groupement phényle n'a pas d'action exaltante.

On constate que les sels alcalins et les amides des acides xanthogéniques sont très actifs ; par contre, l'éthérification diminue l'activité. Alors que l'éthylxanthogénanilide est un puissant antioxygène, le phénylsénévol, qui cependant porte le même résidu S = C = lié à l'azote, est à peine actif.

Acroléine. — Les corps suivants sont inactifs ou presque inactifs : soufre, sesquisulfure de phosphore (accélérateur très faible); sulfures d'antimoine, de bismuth, de manganèse; xanthogénates alcalins, éthylthiocarbonate de potassium (ralentisseurs faibles); disulfure de diphényle. Il est curieux de constater que le soufre, le sesquisulfure de phosphore et le sulfure de manganèse sont ici presque inactifs, alors que vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque ils comptaient parmi les plus actifs : les deux premiers comme anti-oxygènes et le troisième comme pro-oxygène.

La méthyl- et l'éthylxanthogénamide ont empêché toute oxydation pendant plusieurs semaines; on a observé ensuite une très faible absorption d'oxygène. L'éthylxanthogénanilide et la diphénylthiourée sont aussi très actives. Les acides thiolactique et thioglycolique ont empêché

l'oxydation respectivement pendant 15 et 10 jours, après quoi il y a eu oxydation très brusque. Avec le thiophénol, aucune oxydation pendant les deux premiers jours, après lesquels, pendant neuf jours, l'absorption du gaz s'est faite progressivement.

Voici maintenant quelques rapprochements curieux. Alors que l'éthylmercaptan exerce une action antioxygène remarquable (pas d'oxydation appréciable en 24 jours, après lesquels des phénomènes secondaires ont troublé l'expérience), le sulfure d'éthyle est un catalyseur positif (coeff. d'accél. 3); à noter que l'apparition du disacryle est fortement avancée, alors que d'ordinaire, même en présence de catalyseurs positifs, il n'apparaît que lorsqu'il n'y a plus d'oxygène. Le disulfure de diéthyle est un antioxygène très actif (moins cependant que le mercaptan correspondant). Des observations semblables ont été faites pour le sulfure de méthyle (accélérateur) et le disulfure de diméthyle (antioxygène). Avec le disulfure de diéthylène, action antioxygène pendant dix heures, puis accélération de l'oxydation.

Styrolène. — Le soufre, qui était un antioxygène extrêmement actif vis-à-vis de la benzaldéhyde, ainsi que les sulfures de méthyle et d'éthyle, qui étaient également des catalyseurs négatifs vis-à-vis du même corps, se montrent ici sensiblement inactifs.

Les corps suivants sont des catalyseurs positifs très actifs : sesquisulfure de phosphore (coeff. d'accél. 70); thiophénol (60); éthylmercaptan (10). Le sulfure d'antimoine a été trouvé notablement moins actif (coeff. 2).

Voici quelques antioxygènes, par ordre d'activité décroissante : éthylxanthogénamide (coeff. de ralent. 20); éthylxanthogénate de potassium, disulfure de diéthylène, éthylxanthogénate de sodium; sulfure de manganèse vert (inact. 15 jours, puis coeff. de ralent. 2); sulfure de bismuth.

Essence de térébenthine. — Le soufre, les sulfures d'antimoine et de bismuth se sont montrés sensiblement inactifs. Le thiophénol et le sulfure de manganèse vert sont accélérateurs (coeff. 4). Les corps suivants sont antioxygènes : éthylxanthogénamide (coeff. 15), éthylxanthogénates de potassium et de sodium (coeff. 2), disulfure de diéthylène (coeff. 1,5).

Avec P^4S^3 on a d'abord observé une période d'accélération avec coefficient allant en décroissant depuis 10 (début) jusqu'à 1 (au bout d'une semaine), puis une période d'action antioxygène, avec coefficient de ralentissement allant en croissant jusqu'à la valeur de 18 (dans le second mois).

Huile de lin. — Nous avons trouvé l'éthylxanthogénate de potassium et le sulfure de bismuth sensiblement inactifs. Le sulfure de manganèse

vert est fortement accélérateur (coeff. 20). Le sesquisulfure de phosphore favorise également l'oxydation. L'éthylxanthogénamide est antioxygène (coeff. 1,5), le soufre et le sulfure d'antimoine le sont à peine.

Avec le thiophénol, on observe d'abord une phase d'accélération (coeff. 3, au début), à laquelle succède (au bout d'un mois) une phase de ralentissement (coeff. 4 au bout du second mois). De même, avec le disulfure de diéthylène, d'abord une phase d'accélération (coeff. 3), puis, au bout d'un mois, de ralentissement (faible).

Sulfite de sodium. — On a employé le sel commercial sous deux formes :

1° *Solution aqueuse à $\frac{1}{10}$ (alcal. calc. en carbonate :* 0,16 pour 100). — Nous avons trouvé, comme corps antioxygènes, par ordre d'activité décroissante : thiophénol (coeff. de ralent. 20 ; après 15 jours l'activité a disparu ; le produit s'est transformé, et l'on a pu y caractériser des cristaux de disulfure de diphényle) ; méthylxanthogénate de sodium (10) ; éthylxanthogénates de potassium et de sodium (10) ; soufre (après incubation) ; sulfure de sodium, sesquisulfure de phosphore, disulfure de diéthylène, hyposulfite de sodium, éthylxanthogénamide, sulfure de manganèse vert, sulfure d'antimoine, thiourée.

L'hydrosulfite de sodium s'est montré catalyseur positif (coeff. d'accél. 3), et aussi, à un moindre degré, le sulfure de cuivre (après une incubation de 8 heures), les sulfocyanures d'ammonium et de potassium, le sulfure de manganèse rose (sec et humide).

2° *Solution aqueuse à $\frac{1}{10}$ neutralisée par l'acide sulfurique (à la phtaléine).* — Les corps suivants sont antioxygènes : méthylxanthogénate de sodium (coeff. 30), sulfure de sodium, thiophénol, hyposulfite de sodium, thiourée éthylxanthogénates de potassium et de sodium (1,5).

Nous avons trouvé, comme catalyseurs positifs : sulfure de bismuth et d'antimoine (coeff. 2), hydrosulfite (coeff. 2, après quelques heures d'incubation), sulfocyanure d'ammonium, sulfures de manganèse vert et rose sec, soufre, sulfocyanure de potassium, éthylxanthogénamide, sulfure de manganèse rose humide, disulfure de diéthylène (à peine actif).

Remarques. — Il est curieux de voir des actions aussi nettes, positives ou négatives, produites sur l'oxydation du sulfite de sodium, *par des corps qui ne diffèrent de cette substance que par leur degré même d'oxydation :* sulfure, hyposulfite, hydrosulfite de sodium.

Le passage de la solution alcaline à la solution neutralisée a entraîné l'inversion de l'action catalytique pour les sulfures d'antimoine et de manganèse vert, le soufre, l'éthylxanthogénamide, le disulfure de diéthylène,

qui de négatifs sont devenus positifs. Presque inactif sur la solution alcaline, le sulfure de bismuth est un catalyseur positif assez fort vis-à-vis de la solution neutralisée.

Observations générales. — Comme on peut s'en rendre compte, les résultats que nous venons de présenter sont notablement plus complexes que ceux que nous avons antérieurement obtenus en étudiant les autres catégories de catalyseurs : les phénols et les composés iodés. Dans le cas des phénols, l'action antioxygène était à peu près générale et l'action prooxygène très exceptionnelle. Avec les corps iodés, il y avait déjà moins de simplicité, et nombreux étaient les cas de catalyse positive ; cependant, nous avions cru apercevoir les rudiments de quelques règles pour la prévision du sens de la catalyse. Ici, nous n'en voyons point apparaître qui soit simple et suffisamment générale.

Il est à remarquer que cette plus ou moins grande complexité est en relation avec la complexité même des liaisons atomiques du groupement actif de la molécule du catalyseur : chez les phénols, le groupement actif, l'oxhydryle ne peut évidemment être lié au résidu aromatique que suivant un mode unique (Ar — OH). Dans le cas de l'iode, bien qu'il soit lui-même monovalent (le plus souvent) comme l'oxhydryle, nous avons trouvé plusieurs sortes bien distinctes de catalyseurs : molécules dont l'iode était sous forme ionisable, d'autres où plusieurs atomes d'iode étaient fixés sur le même atome de carbone, etc. Avec le soufre, outre les formes ionisables et la fixation de plusieurs atomes sur le même carbone, comme dans le cas précédent, nous avons des modes de liaison qui, en raison de l'habituelle bivalence du métalloïde, peuvent être beaucoup plus divers : union avec un seul atome de carbone, ou avec deux, ou avec un atome de carbone et un autre élément, etc.

Nous ne devons donc pas être surpris de la complexité croissante des résultats que nous observons. Une telle variété ne pourra d'ailleurs que nous ouvrir des vues nouvelles sur la nature intime de tous ces phénomènes.

IMMUNOLOGIE. — *Les théories actuelles de l'anaphylaxie.* Note de M. J. Bordet.

La théorie cellulaire de l'anaphylaxie, d'après laquelle l'union de l'anticorps et de l'antigène ne développe le choc qu'à la condition de s'accomplir dans l'intimité des cellules, invoque on le sait deux arguments principaux :

1° la musculature lisse d'organes provenant d'animaux sensibilisés vis-à-vis d'un antigène donné, se contracte *in vitro* lorsqu'on la met en présence de cet antigène; 2° pour divers antigènes (tels les sérums d'espèces différentes), l'anaphylaxie passive (chez le cobaye) n'apparaît qu'après un certain délai; plusieurs expériences semblent montrer que l'anticorps introduit doit, pour provoquer le choc lorsqu'on injecte l'antigène, avoir été absorbé tout d'abord par les cellules. Toutefois, la théorie humorale reste debout, car chez certains animaux (chien) l'anaphylaxie passive s'établit sans retard, et, d'autre part, même pour ce qui concerne le cobaye, il est des antigènes (globules rouges étrangers) vis-à-vis desquels l'immunsérum confère intantanément la sensibilité spécifique; dans de tels cas, l'agent immédiat du choc (anaphylatoxine apparaît sûrement dans le sang. La production *in vitro* d'anaphylatoxine, c'est-à-dire la toxification du sérum soit par contact avec des complexes anticorps-antigène tels les globules sensibilisés ou les précipités spécifiques (expériences de Friedemann et de Friedberger), soit, comme je l'ai montré en 1913, sous l'influence d'une trace de gélose, représente en faveur de la théorie humorale un élément essentiel du problème de l'anaphylaxie.

Cette dernière anaphylatoxine, obtenue par mélange de sérum de cobaye à un cinquième de son volume de suspension à 0,25 ou 0,50 pour 100 de gélose (dissoute à chaud puis refroidie) et dont la production résulte d'un phénomène d'adsorption sans intervention d'anticorps ou d'antigène, est intéressante, puisqu'elle justifie la conception d'après laquelle l'agent immédiat du choc provient, au moins pour une bonne part, de matériaux appartenant au sérum lui-même. Il convient donc d'en poursuivre l'étude et notamment de confirmer la notion qu'elle s'identifie par ses propriétés aux anaphylatoxines de Friedemann et de Friedberger issues de la réaction des complexes anticorps-antigène avec le sérum. J'ai signalé qu'elle provoque les mêmes symptômes; elle détermine un choc mortel typique avec inflation pulmonaire, congestion du foie, etc. Dale et Kellaway ont vu qu'elle provoque *in vitro* la contraction du tissu utérin. On savait que les précipités spécifiques ou les globules sensibilisés toxifient le sérum frais de cobaye, mais non le sérum chauffé à 56°; j'ai montré que la gélose se comporte de même. D'autre part, lorsque ces diverses anaphylatoxines ont pu se produire grâce à la présence de sérum frais, elles offrent toutes le caractère de n'être détruites que vers 65°.

Friedberger et Hartoch ont observé en 1909 que l'injection intraveineuse d'une dose assez forte de sel marin confère aux animaux sensibilisés une

protection peu durable mais nette contre les effets de l'injection dechaînante d'antigène. Richet, Brodin et Saint-Girons qui ont confirmé ce fait, ont vu qu'au contraire, l'injection d'eau distillée rend les animaux plus sensibles. Ritz a constaté qu'une injection préalable de sel marin protège aussi l'animal neuf contre le sérum toxifié par contact avec le prodigiosus. Il y avait lieu dans ces conditions de rechercher si le sel marin, ajouté à une anaphylatoxine typique, en supprime le pouvoir nocif. L'expérience m'a répondu affirmativement. Les globules rouges lavés de 3^{cm^3} de sang de lapin sont mélangés à 5^{cm^3} de sérum chauffé à 56° de cobaye immunisé, contre ce sang, puis centrifugés. On délaie le culot d'hématies dans 12^{cm^3} de sérum frais de cobaye, et l'on porte à l'étuve : hémolyse rapide. Deux heures plus tard, on centrifuge énergiquement. Le liquide surnageant débarrassé des stromas, injecté dans les veines à dose de 5^{cm^3}, tue par choc typique en quelques minutes un cobaye de 280^g. Mais si à cette même dose on ajoute $0^g,15$ de sel marin et si l'on injecte aussitôt après dissolution, on n'observe pas de choc. On constate une prostration profonde et immédiate, due au sel, mais qui se dissipe en quelques instants ; l'animal se rétablit complètement sans présenter d'autre accident. L'autopsie démontre d'ailleurs que les lésions du choc, notamment la conjestion du foie et l'inflation pulmonaire, très prononcées chez le premier animal, manquent chez le second (sauf parfois quelques légères ecchymoses pulmonaires). Or, la protection surprenante conférée par le sel est aussi nette lorsqu'on emploie l'anaphylatoxine obtenue au moyen de gélose ([1]). La baisse de concentration saline aggrave au contraire les effets de l'anaphylatoxine. La dose de 2^{cm^3}, normalement inframortelle, détermine des accidents très graves et même mortels lorsqu'on l'allonge de 3^{cm^3} d'eau distillée ; on n'observe pas cet effet si l'on dilue par 3^{cm^3} de solution physiologique à 0,75 pour 100; bien entendu, même volume d'eau distillée injecté seul ou en mélange avec 2^{cm^3} de sérum intact de cobaye, ne donne pas d'accidents.

Lorsqu'on étudie le comportement, vis-à-vis des protéines du sérum, d'une part de la gélose, d'autre part des complexes anticorps-antigène, on découvre certaines analogies. Diluons du sérum frais de cobaye dans 20 volumes d'eau distillée, et faisons passer assez longtemps un courant de gaz carbonique ; un trouble épais de globulines apparaît, mais une fraction de celles-ci se redissout grâce à l'excès de CO^2. Après centrifugation,

([1]) Par contre, le sel ne semble pas protéger visiblement contre l'injection de peptone.

décantons le liquide surnageant limpide [1]. Ajoutons-y une trace de suspension de précipité spécifique (obtenu par exemple en mélangeant du sérum de chien et du sérum de lapin immunisé contre le sérum de chien, le floculat étant lavé ensuite) qui par elle-même ne communiquerait au liquide qu'une faible opalescence. Un trouble très prononcé apparaît, dû à l'absorption des protéines dissoutes par le précipité. Or, on obtient exactement le même résultat si, au lieu de précipité spécifique, on ajoute au liquide un peu de gélose.

Il serait fort désirable de pouvoir extraire l'anaphylatoxine. Novy et de Kruif, opérant sur du sérum toxifié par la gélose, admettent que le principe actif accompagne les précipités de globulines. Ayant tenté plusieurs essais dans ce sens, j'ai l'impression que les résultats ne sont pas à l'abri de toute erreur. En effet les globulines peuvent causer des accidents même lorsqu'elles proviennent de sérum normal qui n'a point subi le contact de la gélose. Diluons 5^{cm^3} de sérum frais de cobaye dans 100^{cm^3} d'eau distillée, faisons barboter CO^2, centrifugeons, redissolvons le sédiment de globulines dans 5^{cm^3} de solution physiologique ou de Ringer. Ces protéines, bien que replacées de la sorte en milieu isotonique, ne sont plus identiques à ce qu'elles étaient dans le sérum initial; on sait qu'elles sont devenues plus instables et notamment se troublent en présence de CO^2. Ce gaz ayant agi, on centrifuge après avoir maintenu quelques heures en tube ouvert; on décante le liquide surnageant qui offre une légère opalescence bleuâtre et qui, injecté dans la veine d'un cobaye d'environ 300^g, provoque non point les symptômes du choc, mais une torpeur profonde; il y a de la résolution musculaire, les yeux se ferment, le ventre est ballonné, la respiration se fait rare; en général l'animal meurt au bout de quelque temps. Les globulines de sérum pur étant déjà toxiques, il est difficile de préciser la part qui revient à une fixation éventuelle d'anaphylatoxine lorsqu'on étudie les globulines de sérum gélosé. En l'absence de données décisives, comment se représenter le déterminisme du choc et expliquer la toxification du sérum.

Divers savants, Schmidt, Dold, Kopaczewski, ont songé à une floculation des colloïdes du plasma; ils voient dans ce phénomène un facteur essentiel du choc, les particules résultant de cette condensation étant susceptibles de s'amonceler dans les capillaires et de les obstruer. D'après Lumière et Couturier, ces particules bombarderaient les endothéliums et les accidents

---

(1) Exposé à l'air, ce liquide se troublerait par départ de CO^2 dont l'excès avait solubilisé les globulines.

du choc seraient assimilables à ceux que détermine l'injection intraveineuse de poudres fines, sulfate de baryte par exemple. Cette théorie mécanique du choc prête à objections. Certes, la préparation des anaphylatoxines de Friedberger et de Friedemann comporte l'intervention de floculats ou de particules (précipités spécifiques ou globules rouges sensibilisés bientôt réduits à leurs stromas); mais ce qui est dangereux, ce ne sont point ces particules elles-mêmes, c'est le résultat de leur contact avec le sérum frais : on a beau les éliminer par centrifugation, le liquide surnageant limpide est toxique. A l'appui de leur thèse, les partisans de la théorie de la floculation ont rappelé un fait que j'avais signalé sans oser en faire dépendre le déterminisme du choc, à savoir que l'addition de gélose au sérum frais y fait apparaître un trouble très net; ils admettent que cette floculation explique la toxicité. Telle n'est pas mon opinion. Signalons tout d'abord que le trouble est beaucoup plus prononcé si l'on a fait agir CO^2. Préparons de l'anaphylatoxine par mélange de 1 volume de gélose à 0,5 pour 100 et de 5 volumes de sérum frais de cobaye. Après deux heures de contact à l'étuve, centrifugeons énergiquement pour éliminer la gélose. Dans le liquide surnageant limpide décanté, faisons barboter CO^2; un trouble très intense apparaît [1]; centrifugeons en tube bouché. Injecté au cobaye, le trouble sédimenté est inoffensif [2], tandis que le liquide surnageant, très limpide et qui ne se trouble plus du tout par CO^2, manifeste la toxicité habituelle. D'autre part, du sérum frais traité tout d'abord par du phosphate tricalcique en suspension épaisse qu'on élimine ensuite par centrifugation, ne se trouble pas par CO^2 après addition de gélose : le phosphate a adsorbé les protéines aptes à constituer avec la gélose un complexe floculable. Et pourtant on obtient de la sorte une anaphylatoxine très active. Notons en passant que le phosphate n'absorbe pas sensiblement l'alexine.

A l'inverse de la gélose, le phosphate tricalcique et le sulfate de baryte ne toxifient pas le sérum. Les accidents du choc anaphylactiques ne sont pas identiques à ceux que provoque l'injection de précipités minéraux, lesquels, comme Thiele et Embleton l'ont signalé, déterminent des coagulations intravasculaires.

L'hypothèse a été émise, notamment par Doerr, que le principe toxique

---

(1) Le barbotage de CO^2 trouble le sérum pur, mais très faiblement; cette légère opalescence disparaît à l'air par élimination de CO^2; le trouble beaucoup plus marqué que CO^2 produit dans le sérum traité par la gélose s'efface aussi par départ de CO^2.

(2) Ce trouble contient des traces de gélose reconnaissable à ce que le bleu de toluidine la colore en rouge.

préexisterait dans le sérum frais, mais y serait normalement contre-balancé par une matière antagoniste susceptible d'être adsorbée. La gélose en effectuant cette adsorption démasquerait de la sorte le principe en question : ainsi le sérum deviendrait anaphylatoxique. L'idée est séduisante, mais elle se heurte à des difficultés. Lorsque, grâce à la gélose, l'anaphylatoxine a pu se produire aux dépens de sérum frais, elle résiste au chauffage à 55°-60°; d'autre part, le sérum pur porté à cette température ne devient pas toxique. Il faudrait donc admettre que la matière antagoniste et le principe toxique, qui tous deux préexistent, résistent tous deux au chauffage. Mais s'il en est ainsi, pourquoi la matière antagoniste, présente encore dans le sérum chauffé, n'y est-elle plus absorbable par la gélose ? Pourquoi, en d'autres termes, la gélose ne toxifie-t-elle pas le sérum chauffé ? Le kaolin mélangé à l'anaphylatoxine la rend inoffensive, il adsorbe le principe toxique. Mais il n'enlève pas au sérum pur l'aptitude à fournir l'anaphylatoxine. En effet, comme Jaumain l'a constaté dans notre laboratoire, le sérum frais traité par le kaolin, que l'on sépare ensuite, se toxifie par la gélose. Si l'on rapproche ces faits, on ne peut pas croire que le principe toxique préexistait dans le sérum, on doit admettre qu'il naît dans ce liquide lorsqu'on ajoute la gélose. La toxicité n'est certes pas due à la gélose qui, échappant à la centrifugation, se serait maintenue sous son état primitif. Il ne peut en rester que des traces. Car la centrifugation du mélange sérum-gélose fournit un culot qui, par sa viscosité et son volume, semble bien représenter la quasi-totalité de la suspension de gélose employée. Il suffit d'ailleurs, pour obtenir une dose mortelle d'anaphylatoxine, d'une quantité de gélose très faible et qui, injectée telle quelle, ne produirait pas d'accidents. Au surplus, si la gélose se maintenait telle quelle en quantité importante dans le liquide, il en resterait vraisemblablement aussi dans un mélange de gélose et de sérum chauffé, lequel pourtant ne se toxifie pas.

La toxicité n'est donc pas due à la présence de gélose en nature. Mais elle pourrait bien l'être à de la gélose qui, en quantité d'ailleurs très faible, se serait profondément modifiée en s'unissant à certains constituants du sérum. On doit à ce propos songer à l'alexine. Celle-ci est nettement absorbée par la gélose. Le sérum dont l'alexine est rendue inactive par chauffage à 56° ne donne plus le poison en présence de gélose ou de globules sensibilisés. D'autre part, les globules rouges ne peuvent engendrer l'anaphylatoxine qu'à la condition d'être sensibilisés, c'est-à-dire de pouvoir réagir avec l'alexine. Le rôle de celle-ci semble évident.

Il est donc fort vraisemblable que les anaphylatoxines doivent leurs

propriétés à des complexes, contenant de l'alexine et des traces soit de gélose, soit d'antigène uni à l'anticorps, et qui existeraient dans le liquide à l'état dispersé. Or, on sait que les éléments figurés chargés d'alexine manifestent des propriétés d'adhésion très remarquables : ils sont conglutinables par le sérum de bœuf; ils sont opsonisés, c'est-à-dire doués de l'aptitude à s'accoler aux leucocytes, aux plaquettes et même aux cellules endothéliales. Il ne serait point surprenant que des complexes invisibles disséminés dans un sérum anaphylatoxique et contenant de l'alexine fussent susceptibles de réagir semblablement avec certains éléments cellulaires, par exemple avec ceux qui commandent les variations de calibre des petits vaisseaux. Ainsi le choc anaphylactique apparaîtrait plus nettement encore comme dépendant des facteurs d'immunité. Cette interprétation de la toxification du sérum n'est certes qu'une hypothèse, les preuves formelles manquent encore. Mais, notamment pour ce qui concerne l'anaphylatoxine obtenue au moyen de gélose, elle semble vraiment être la seule qui reste compatible avec les résultats expérimentaux.

BOTANIQUE. — Neodypsis *et* Chrysalidocarpus, *Palmiers de Madagascar.* Note (¹) de **M. Henri Jumelle.**

Neodypsis et *Chrysalidocarpus* sont deux genres de Palmiers malgaches bien distincts par leurs graines, puisque l'albumen est ruminé dans le premier et homogène dans le second ; mais leurs divers représentants sont si voisins par tous les autres caractères que, lorsque les fruits son inconnus, la confusion est facile.

Beccari, notamment, pensait l'avoir commise lorsqu'il crut reconnaître dans un palmier du mont Vatovavy que nous avions nommé *Neodypsis basilongus* une espèce du Centre qu'il avait déjà décrite en 1907, sans en avoir vu les fruits, sous le nom de *Chrysalidocarpus decipiens;* et, en 1913, il réunissait les deux espèces en un nouveau genre, sous le terme de *Macrophloga decipiens.*

Nous avons ultérieurement démontré (²) que l'erreur était, en réalité, dans la rectification fâcheuse de Beccari, car *Chrysalidocarpus decipiens*, dont les graines sont à albumen homogène, et *Neodypsis basilongus*, qui est à albu-

(¹) Séance du 21 juillet 1924.

(²) H. Jumelle, *Un grand Palmier du centre de Madagascar* (*Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 957).

men ruminé, sont bien deux espèces de deux genres différents. Mais le fait qu'un botaniste averti comme l'était Beccari, grand spécialiste dans l'étude des Palmiers, se soit ainsi trompé prouve bien que, abstraction faite des graines, tous ces Palmiers sont très voisins.

Nous allons en avoir une nouvelle preuve par une seconde erreur, non imaginaire cette fois, qu'a faite le botaniste italien pour une autre Arécée du centre de Madagascar qu'il appela *Chrysalidocarpus Baronii*; et, les fruits étant inconnus, c'est la détermination que nous-même [1] avions tout d'abord adoptée, en plaçant même ce *C. Baronii* au voisinage du *Chrysalidocarpus lutescens*.

Or, M. Perrier de la Bâthie ayant eu récemment l'occasion de récolter enfin les fruits de la première de ces deux espèces, nous avons pu faire cette constatation imprévue que l'albumen y est ruminé.

Le *Chrysalidocarpus Baronii* de Beccari doit donc devenir le *Neodypsis Baronii*; et les nombreux échantillons de diverses provenances que nous avons aujourd'hui de ce Palmier nous permettent, en outre, d'ajouter à cette rectification de nouveaux détails sur l'histoire de cette espèce et de ses variations morphologiques.

Typiquement — si nous dégageons précisément de toutes ces variations que nous connaissons actuellement les caractères qui apparaissent comme constants, quelles que soient les conditions de milieu et d'âge — le *Neodypsis Baronii* doit être ainsi décrit.

C'est un Palmier poussant en touffes, dont chaque tronc peut avoir 5 à 6^{m} de hauteur, mais en dépassant rarement 6^{cm} de diamètre. Les limbes foliaires sont composés de nombreux segments qui, sauf ceux de l'extrémité, sont presque égaux et ont le plus ordinairement 20 à 35^{cm} sur 4 à 5^{mm}. Ces segments, insérés sur un rachis qui, vers le milieu, est surmonté d'une carène tranchante, sont généralement dépourvus des émergences squamulaires que présentent sur la face inférieure la plupart des autres *Neodypsis*. Dans le spadice, la partie ramifiée et florifère, tout en pouvant avoir 35^{cm} de longueur, a plus fréquemment 18 à 20^{cm} seulement ; et les épis de ces inflorescences deux fois ramifiées ont généralement, en moyenne, 8 à 10^{cm}, n'en atteignant 15 que sur les plus gros spadices. Les deux spathes sont toujours parsemées extérieurement de squamules qui forment à la surface, surtout vers le sommet, une moucheture brun

---

(1) H. Jumelle, *Le groupe du* Chrysalidocarpus lutescens (*Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 1674).

rougeâtre. Les fruits, obovales, plus ou moins arrondis au sommet, plus rétrécis à la base, ont 15 à 18^{mm} de longueur sur 12 à 13^{mm} de largeur. La rumination de l'albumen est, la plupart du temps, peu profonde.

Un caractère très variable selon la vigueur et aussi l'âge du tronc est la longueur du pétiole. Ce pétiole, en effet, est toujours plus long sur les feuilles des pieds jeunes que sur celles des pieds âgés ; et cette différence est, par exemple, bien nette sur les troncs de divers âges d'une même touffe. Les feuilles des plus grosses tiges auront un pétiole de 11^{cm} seulement, tandis que, sur celles des plus jeunes rejets, les pétioles auront jusqu'à 40^{cm}.

Dans les endroits, d'autre part, fortement ensoleillés, sur les rocailles, non seulement le tronc, au lieu d'être allongé et vert comme dans les lieux boisés, est bas et jaunâtre, mais le pétiole, en outre, est encore court ou même nul, puis les limbes restent à segments plus petits (10^{cm} par exemple) et beaucoup plus serrés (3 à 7^{mm} d'intervalle vers la base du limbe, au lieu de 2 à 3^{cm} et davantage). Dans les mêmes conditions, les inflorescences restent aussi plus petites, à pédoncules plus courts et à épis plus réduits (4 à 6^{cm}, par exemple, au lieu de 8 à 15^{cm}). Les fruits eux-mêmes varient parfois légèrement de forme, en s'arrondissant plus ou moins largement au sommet.

Mais, dans tous les cas, un autre caractère qui semble bien constant est, au point de vue anatomique, la structure du segment foliaire, qui serait indépendante du milieu et de l'âge, tout au moins quand il s'agit de feuilles pluriséquées. Toujours nous avons constaté : 1° dans la nervure médiane, une méristèle vaguement ovale qui occupe toute l'épaisseur de cette nervure et qui, anguleuse en bas, se continue supérieurement par un large prolongement très obtus; 2° l'absence, ou, tout au moins, la très grande rareté de faisceaux scléreux dans le mésophylle ; 3° la présence, dans ce mésophylle, sous l'épiderme supérieur, de cellules à raphides. L'ensemble de cette structure caractérise le *Neodypsis Baronii* comparé aux neuf autres espèces du même genre que nous connaissons pour le moment.

Souvent cultivé à Tananarive, ce *Neodypsis Baronii* est, à l'état sauvage, à Madagascar, une espèce du Centre, qui croît notamment dans l'Analamazaotra, vers 900 à 1000^{m}, dans l'Angavo, dans les forêts de la Mandraka, à l'est de Tananarive, à des altitudes de 1400^{m}.

Les Hovas le nomment *farihazo*. « Hazo », en malgache, signifiant « bois », et « fary » étant le nom de la canne à sucre, cette appellation du Palmier est due soit à ce que son bourgeon est un bon chou-palmiste, à saveur douce, soit, plus probablement, à ce que sa moelle ou sa sève sont sucrées.

M. **George Ellery Hale** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé : *The Depths of the Universe.*

CORRESPONDANCE

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

British antarctic Expedition 1910-1913. *Meteorology*. Vol. III : Tables, by G. C. Simpson.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'équation de la déformation des surfaces.* Note de **M. E. Gau**, transmise par M. Goursat.

Dans un Mémoire qui paraîtra prochainement j'ai démontré que l'équation de la déformation des surfaces (équation aux dérivées partielles du second ordre qui définit les surfaces admettant un ds^2 donné) ne peut admettre d'involution d'ordre quelconque que si elle en admet une du second ordre.

En rapprochant ce résultat de celui que j'ai indiqué dans une Note précédente(1), on obtient les conclusions suivantes ; appelons (S) les surfaces correspondant à l'élément linéaire donné :

1° *Les surfaces* (S) *ne sont pas applicables sur une surface réglée.* — Il n'existe alors aucune équation en involution avec l'équation de la déformation. Il est évident que l'équation n'est pas intégrable et l'on peut même affirmer qu'il n'existe aucune autre équation admettant avec celle-ci une intégrale commune avec une infinité de constantes arbitraires.

2° *Les surfaces* (S) *sont applicables sur une surface réglée, mais non applicables sur une quadrique.* — Il existe alors une involution du second ordre pour chaque système de caractéristiques.

On sait (2) trouver par des quadratures toutes les surfaces réglées appli-

(1) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 2232.

(2) Darboux, *Théorie des surfaces*, t. 3, chap. VI.

cables sur une surface réglée donnée ; ces surfaces sont certainement comprises parmi les solutions des deux systèmes en involution précédents, mais peut-être ces systèmes donnent-ils en outre des solutions nouvelles. En tout cas, ils donnent ces surfaces par un moyen nouveau, qui se prête plus facilement à la solution et à la discussion de certains problèmes, en particulier du problème de Cauchy. On sait, en effet, l'analogie remarquable qui existe entre un système en involution et une équation du premier ordre.

On peut démontrer de plus que, si les surfaces (S) ne sont pas applicables sur une surface de révolution, il n'existe *aucune autre* involution et l'équation de la déformation n'est pas intégrable, *a fortiori*, par la méthode de Darboux.

3° *Les surfaces* (S) *sont applicables sur une quadrique.* — Il existe alors *deux* involutions du second ordre pour chaque système de caractéristiques. On peut répéter ici ce qui vient d'être dit pour les surfaces simplement réglées; il est probable qu'on pourra tirer de ces quatre systèmes en involution des solutions nouvelles du problème de la déformation des quadriques. En tout cas, ces systèmes, très faciles à former, donnent toutes les surfaces réglées applicables sur une quadrique, et se prêtent aisément à la recherche de ces surfaces, lorsqu'elles sont définies par des conditions aux limites.

On peut remarquer en outre qu'en accouplant une équation en involution relative aux caractéristiques (I) avec une équation relative aux caractéristiques (II), et en y joignant l'équation donnée, on peut former quatre systèmes *complètement intégrables;* cela permet d'obtenir très simplement quatre groupes de surfaces dépendant chacun de trois constantes arbitraires, applicables sur une quadrique donnée.

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Limite élastique et résistance des aciers doux recuits dans le cas d'efforts combinés de traction et de torsion.* Note [1] de MM. **Seigle** et **Cretin**, transmise par M. Rateau.

Nous nous sommes proposé d'étudier les conditions générales de déformations élastiques et permanentes de barreaux d'acier doux recuits, à section circulaire de 2 à 5^{mm} de diamètre, sous des efforts combinés de

[1] Séance du 21 juillet 1924.

traction et de torsion, en établissant pour cela les diagrammes complets des déformations en fonction des efforts, ce qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été fait.

Une double série de diagrammes peut être envisagée :

1° Une série de *diagrammes de traction* (coordonnées : efforts et allongements), chacun d'eux étant tracé en maintenant appliqué, pendant tout le cours de chaque essai de traction, un certain couple de torsion bien déterminé; pour un moment nul, on a le diagramme de traction simple; on peut, comme cas extrême, appliquer des couples de torsion dépassant beaucoup le couple élastique maximum à la torsion simple;

2° Une série de *diagrammes de torsion* (coordonnées : couples et angles de torsion), chacun d'eux étant fait en maintenant appliqué, pendant tout le cours de chaque essai de torsion, un certain effort de traction bien déterminé; pour une traction nulle, on a le diagramme de torsion simple; comme cas extrême, on peut appliquer des efforts traction, dépassant de beaucoup la limite élastique à la traction simple.

Les résultats généraux sont les suivants :

A. Diagrammes de traction : 1° *La charge totale de rupture* est peu modifiée par des couples de torsion modérés; puis elle diminue sous l'effet de couples croissants et tombe ainsi à 50 ou 60 pour 100 de sa valeur primitive, sous l'effet de couples de torsion dont la valeur approche celle du couple de torsion qui provoque la rupture à la torsion simple.

2° *L'allongement* pour 100 diminue à mesure que le couple de torsion est augmenté; il tombe à 3 ou 4 pour 100 quand le couple de torsion se rapproche du couple qui, sans traction, provoquerait la rupture.

3° *La limite élastique grossière à la traction* (grand changement de direction du diagramme) s'abaisse à mesure que le couple de torsion croît, mais sans qu'on puisse dire qu'elle devient nulle pour de forts couples de torsion.

C'est que, quand on applique des couples de torsion égaux ou supérieurs au couple élastique limite à la seule torsion, les diagrammes de torsion enregistrés automatiquement, dans lesquels les allongements sont représentés à une toute petite échelle, gardent un aspect qui ferait croire à une limite grossière à la traction assez élevée.

Mais, quand on mesure avec des moyens d'amplification suffisants les allongements initiaux et qu'on les représente à une échelle convenable pour bien apprécier leur accroissement, on constate que la pente initiale du diagramme de traction (inclinaison de la tangente sur l'axe des allongements) est, pour ces fortes torsions, très réduite, par rapport au cas des diagrammes

de traction sans torsion; c'est donc comme si le module initial d'élasticité à la traction se trouvait très diminué.

Pour apprécier la sécurité d'une pièce soumise à des efforts de traction ou de torsion, simples ou combinés, il conviendrait d'être fixé et sur la fin des déformations purement élastiques, et sur l'apparition des grandes déformations; mais on sait la difficulté qu'il y a à préciser, même dans le cas de la traction simple, les chiffres correspondant aux diverses limites que l'on peut envisager, telles que : limite de proportionnalité, tension laissant subsister un allongement permanent donné, tension provoquant de grands allongements, ou limite d'écoulement.

B. Diagramme de torsion. — Le moment de rupture, la limite élastique et les nombres de tours amenant la rupture s'abaissent tous à mesure qu'on exerce des efforts de traction croissants.

Pour le cas d'efforts de traction dépassant la limite élastique à la traction simple, le diagramme de torsion se modifie dans le sens expliqué précédemment au sujet du diagramme de traction.

Conclusions de nos expériences. — D'après l'ensemble de nos résultats, nous estimons que, pour les aciers doux ordinaires, on aura des sécurités correspondantes, en supposant qu'un acier peut « travailler » au cisaillement par torsion à un taux égal à 60 ou 65 pour 100 du taux auquel on le fait travailler à la traction simple.

Rappelons que d'après de Saint-Venant, et comme il est dit dans beaucoup d'ouvrages et de formulaires, la limite élastique au cisaillement serait d'environ 0,80 de la limite à la traction; au contraire, d'après Guest, M. Mesnager, etc. (théorie du plus grand cisaillement), ce rapport serait seulement de 0,50.

Ainsi, si l'on estime qu'un acier peut être soumis pratiquement à une charge de 10 kg/mm² à la traction simple, la première conception indique qu'on aura la même sécurité si cet acier supporte un effort de cisaillement égal à 8^{kg} et la deuxième conception s'il supporte seulement 5 kg/mm²; on voit combien la différence est importante. D'après nos résultats, nous dirions 6 à 6,5 kg/mm².

En appelant F une certaine valeur par unité de surface à ne pas dépasser, le calcul du diamètre d ou de la section S d'une pièce cylindrique dont les sections transversales supportent simultanément un effort de traction n et un couple de torsion M donnant un effort de cisaillement périphérique $t = \frac{4M}{Sd}$ (formule applicable pour les seules déformations élastiques),

ce calcul se fera, selon celle des trois conceptions ci-dessus qu'on aura adoptée par les formules suivantes :

1° D'après de Saint-Venant :

$$\frac{3}{8}n + \frac{5}{8}\sqrt{n^2+4t^2} \quad \text{ou} \quad 0,375\,n + 0,625\sqrt{n^2+4t^2} \leqq F;$$

2° D'après la théorie du plus grand cisaillement :

$$\sqrt{n^2+4t^2} \leqq F;$$

3° D'après ce qui résulte de nos mesures, et en arrondissant les coefficients :

$$0,2\,n + 0,8\sqrt{n^2+4t^2} \leqq F.$$

Les coefficients de la formule que nous proposons ainsi correspondent à un rapport des limites élastiques au cisaillement et à la traction égal à 0,625.

PHYSIQUE. — *Sur la propagation des ondes explosives.* Note (¹) de M. **Th. Vautier.**

La Ville de Lyon a fait l'an dernier des travaux importants au cours desquels elle a posé une conduite en fonte de 1^m de diamètre et de plusieurs kilomètres de long ; elle a bien voulu mettre à notre disposition, pendant quelques mois, une partie de cette conduite placée sous la chaussée du cours Gambetta prolongé, avant qu'elle ne fût mise en eau. Nous nous sommes empressé de profiter d'une occasion si rare pour continuer nos études antérieures sur la propagation du son.

A la suite de nos expériences de Grenoble [2], nous avions acquis la conviction que nos connaissances sur la propagation du son feraient de notables progrès si l'on pouvait obtenir des tracés donnant correctement la forme inconnue de l'onde aérienne circulant dans une conduite de grande longueur et de diamètre suffisant. Il fallait pour cela trouver un dispositif qui inscrive sans inertie, en fonction du temps, les variations de pression très rapides que l'onde produit dans une section droite de la conduite pendant chacun de ses passages successifs, avant et après réflexions aux extrémités.

A cet effet, nous avons eu recours à une méthode interférentielle. Les

(¹) Séance du 21 juillet 1924.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. 19, 1890, p. 306.

faisceaux émanés de demi-lentilles traversent la conduite en son milieu perpendiculairement à son axe et vont former des franges sur un cylindre enregistreur; l'un d'eux passe à l'intérieur d'un petit tube de laiton qui le soustrait à l'action de l'onde, tandis que l'autre y reste soumis; lors du passage de l'onde, les franges subissent donc un déplacement qui reproduit exactement les variations de la pression en fonction du temps, c'est-à-dire la forme de l'onde (1). Nous en donnons quelques spécimens agrandis dans la figure ci-après (2). L'explosif étant tiré au poste A_1 (3) l'onde se dirige vers l'extrémité C, ouverte ou fermée, où elle se réfléchit, revient en A_1, s'y réfléchit de nouveau, puis continue à se propager ainsi jusqu'à ce qu'elle s'éteigne. Chaque fois qu'elle passe en B, sa forme se photographie sur le cylindre enregistreur : la comparaison des formes inscrites lors de deux passages consécutifs, peu avant et peu après réflexion en C, montrera l'effet produit par cette réflexion, le trajet BCB dans l'air étant court, tandis que la comparaison de deux passages successifs en B suivant BA_1B indiquera l'influence due à un long trajet sur l'air, car l'effet de la réflexion en A_1 est le même qu'en C. Les courbes telles que celles figurées dans la planche ci-jointe, délimitent des surfaces qui représentent l'énergie de l'onde; le rapport des surfaces données par deux passages consécutifs indiquera donc la perte d'énergie due soit à la réflexion, soit au trajet aérien. Sur le cylindre enregistreur sont projetées les images d'un diapason et d'un signal relié à une horloge électrique : on peut ainsi calculer la vitesse de l'onde à chacun de ses parcours et situer dans le temps ses diverses parties telles que : front, sommet, longueur.

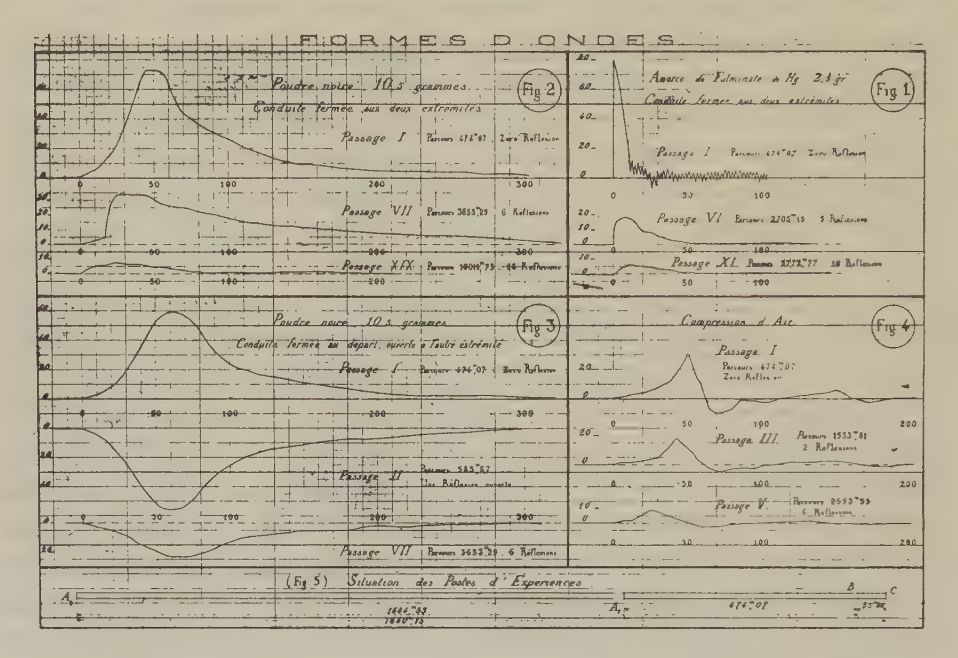
Reportons-nous à la planche ci-après. On voit immédiatement la différence d'aspect de l'onde courte (*fig.* 1) formée par l'amorce brisante au fulminate de mercure, et de l'onde bien plus longue de la poudre brûlant à l'air libre; la première présente une discontinuité; elle arrive avec son front complètement redressé, caractéristique d'une violente détonation : sous

(1) Nous avions déjà employé ce système en 1898 pour des expériences analogues; en 1895, nous nous sommes servi d'un autre dispositif [*Sur un réfractomètre à réflexions* (*Journal de Physique*, 4e série, t. 2, 1903, p. 888)] lors de nos expériences d'Argenteuil (*Comptes rendus*, t. 121, p. 51, 1895).

(2) Abscisses (millièmes de seconde) agrandies deux fois; ordonnées (pression en millimètres d'eau) agrandies dix fois.

(3) La figure 5 montre le schéma de la disposition des postes et des deux longueurs A_1C et A_2C, successivement utilisées après le jonctionnement de la conduite en A_1; B est la baraque principale qui contenait les appareils et notamment le réfractomètre.

cette influence il se produit au lieu de l'explosion, d'autres vibrations aériennes se superposant à la fin de l'onde et qui sont probablement celles que les parois de la conduite, ébranlées par la violence du coup, transmettent à l'air intérieur de la conduite : elles décèlent une note voisine du la_3. Dans le cas des fortes charges, la discontinuité persiste même après réflexions,



aux 3e et 4e passages (parcours 1600^m^ et trois réflexions) : quant aux vibrations superposées, elles se sont évanouies. A mesure que le nombre des parcours et des réflexions augmente, le front d'onde s'incline; les quelques lectures faites montrent que le sommet se détache vers le 5e passage pour les fortes charges (2 à 2^g^,5), vers le 3e pour les plus faibles (0,5 à 1^g^); il s'écarte dans le même sens jusque vers les 12e ou 14e passages et semble se fixer dans cette position. La durée des dernières ondes est à peu près double de celle du début.

L'onde de la poudre (*fig.* 2) présente des caractères bien différents; elle n'offre aucune discontinuité au départ, mais au cours de la propagation, son front se redresse, le sommet se rapproche de l'origine jusque vers le 7e passage et s'établit alors dans une situation à peu près stable jusqu'à la fin; ainsi l'intervalle front-sommet commence par diminuer assez rapidement pour atteindre ensuite une valeur sensiblement constante, puisqu'elle ne varie guère entre le 7e et le 19e passage (entre 3^kg^,653 et 10^kg^).

Réflexion sur paroi ouverte. — La figure 3 montre le renversement de l'onde, caractéristique de ce mode de réflexion; contrairement au cas précédent, le sommet ne se rapproche pas du front, il s'en est écarté, mais très peu, au septième passage ($3^{kg},653$). Les amorces au fulminate (non figurées) donnent le même renversement. Quant à leur discontinuité, elle disparaît toujours à la première réflexion sur paroi ouverte.

Onde non explosive (*fig.* 4). — La planche de fermeture étant inclinée de 25° environ est poussée contre le joint de la conduite; l'onde produite est ondulatoire; son sommet se rapproche du front comme nous l'avons signalé pour la poudre (*fig.* 2).

D'autres résultats seront donnés par les lectures en cours de nombreux tracés obtenus.

ÉLECTRICITÉ. — *Influence de la force pressante sur le fonctionnement des détecteurs à contact solide.* Note de M. **J. Cayrel**, transmise par M. G. Ferrié.

Aucune conclusion nette ne se dégage des travaux qui ont été faits sur cette question. On se l'explique aisément si l'on considère que dans toute l'étude des détecteurs à contact solide les expérimentateurs ont trop souvent oublié l'influence capitale des propriétés du circuit qui contient le détecteur sur le phénomène de la détection. Considérant comme criteria du détecteur des criteria du système détecteur-circuit détecteur, ils ne pouvaient manquer d'être amenés à des résultats contradictoires (par exemple du seul fait qu'ils associaient au détecteur des appareils de mesure dissemblables).

Le courant moyen qui parcourt un circuit contenant un détecteur et soumis à une force électromotrice périodique dépend de trois groupes de paramètres.

Les paramètres du premier groupe :

$$\alpha_1, \quad \alpha_2, \quad \ldots, \quad \alpha_n,$$

définissent l'état du détecteur.

Ceux du second groupe :

$$\beta_1, \quad \beta_2, \quad \ldots, \quad \beta_p,$$

caractérisent le circuit associé au détecteur.

Enfin les paramètres du troisième groupe :

$$\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_s,$$

caractérisent la force électromotrice appliquée.

On a, en désignant par I_m la valeur du courant redressé :

$$(1) \qquad I_m = f(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n, \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_p, \gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_s).$$

Les expérimentateurs qui ont étudié le phénomène de la détection semblent avoir oublié les paramètres du second groupe. Or les valeurs des β influent non seulement sur la valeur de I_m correspondant à un système de valeurs déterminé des α, mais encore sur le signe des $\frac{\partial f}{\partial \alpha}$. Ainsi, faute d'opérer toutes choses égales d'ailleurs quant aux circuits associés au détecteur, deux expérimentateurs pourront être conduits à des résultats contradictoires même en restant dans le domaine qualitatif et en se bornant à déterminer le sens de variation de I_m par rapport à celui des α.

J'ai entrepris une étude théorique des détecteurs à contact solide où j'essaie de déterminer par voie analytique la forme de la relation (1) dans quelques cas simples. Je reviendrai d'autre part sur ce sujet.

Voici, à titre d'exemple, l'expression de I_m que j'ai obtenue dans le cas d'une f. e. m. sinusoïdale d'amplitude U et de pulsation ω et pour des courants détectés très faibles :

$$(2) \qquad I_m = \frac{1}{\pi} k \frac{U^2}{(g + r_0)^2 + L^2\omega^2} \cdot \frac{1}{g + r_0},$$

r_0 est la résistance limite du détecteur :

$$r_0 = \lim \left[\frac{u}{i}\right]_{i=0},$$

g et $L\omega$ sont la résistance et l'inductance du galvanomètre monté en série avec le détecteur.

k est une grandeur qui caractérise le contact détecteur utilisé.

Pour vérifier les conclusions de mes recherches théoriques, j'ai entrepris un certain nombre d'expériences destinées à déterminer l'influence de la force pressante sur la détection. Les résultats obtenus sont les suivants :

La force pressante qui pour une f. e. m. alternative d'amplitude donnée correspond au courant détecté maximum dépend essentiellement de l'impédance du circuit associé au détecteur.

Cette force pressante doit être telle que la résistance moyenne du détecteur soit du même ordre de grandeur que l'impédance du circuit associé au détecteur.

Comme la résistance du contact détecteur est à peu près inversement proportionnelle à la force pressante, il conviendra d'utiliser de faibles forces pressantes quand le détecteur est associé à un circuit d'impédance élevée et des forces pressantes de valeur élevée quand le détecteur est associé à un circuit de faible impédance.

C'est ainsi qu'en T. S. F., où l'on associe au détecteur des casques téléphoniques dont la seule résistance s'élève à 4000 ou 8000 ohms, on constate qu'une bonne détection exige des contacts extrêmement légers entre la pointe et le cristal. Au contraire, en associant à un détecteur à galène un galvanomètre shunté par une faible résistance (1 à 10 ω) et en réduisant convenablement Lω, j'ai constaté que la détection optima correspondait à des forces pressantes de l'ordre du kilogramme.

J'ai expérimenté sur la galène, la pyrite de fer, la chalcopyrite, la chalcosine, la molybdénite. Pour tous ces cristaux j'ai observé des relations entre la détection et la force pressante conformes aux règles énoncées plus haut.

Remarque. — Pour que la formule (2) mette en évidence le maximum de I_m par rapport à r_0 il faut expliciter la valeur de k qui dépend de r_0. On a

$$k = \varphi(r_0). \tag{3}$$

Des expériences préliminaires, que je me propose de reprendre, sembleraient indiquer que k est sensiblement proportionnel au carré de r_0.

On aurait

$$k = \alpha r_0^2.$$

En admettant cette dernière relation la formule (2) devient

$$I_m = \frac{1}{\pi} \alpha U^2 \frac{r_0^2}{(g + r_0)^2 + L^2\omega^2} \, \frac{1}{g + r_0}.$$

Le maximum de I_m par rapport à r_0 est déterminé par l'équation du troisième degré

$$r_0^3 - r_0(3g^2 + L^2\omega^2) - 2(g^3 + L^2\omega^2 g) = 0.$$

Pour $L\omega = 0$, I_m est maximum pour $r_0 = 2g$.

OPTIQUE PHYSIQUE. — *Interférences par diffusion.* Note de M. **F. Wolfers**, transmise par M. A. Cotton.

Dans une Note récente (1) j'ai décrit un nouveau phénomène qui peut se ramener à des interférences entre la lumière venant d'une source, et la lumière diffusée par le bord d'un écran qui limite le faisceau. Ce phénomène, habituellement masqué par la diffraction, s'observe avec une *source large*, et ne peut s'interpréter par les théories classiques seules : il faut faire des hypothèses appropriées sur le mécanisme de la diffusion.

Or les hypothèses auxquelles on est ainsi conduit prennent un certain intérêt à la suite de la publication toute récente par M. Bohr et ses collaborateurs (2) d'une nouvelle théorie qui, pour la première fois peut-être, jette une certaine clarté sur l'antagonisme entre les phénomènes « quantiques » et ceux qui obéissent aux lois électromagnétiques classiques. On sait que deux conceptions principales sont en présence en ce qui concerne la diffusion : celle-ci se ferait soit d'une façon continue dans toutes les directions, soit d'une façon discontinue et dans une direction déterminée pour chaque quantum (théorie des « atomes de lumière »). Les deux manières de voir permettent également bien de rendre compte de certains phénomènes, par exemple du changement de longueur d'onde par diffusion observé par Compton. Mais la nouvelle théorie de Bohr se prononce catégoriquement pour la première conception : l'origine des discontinuités exprimées par les lois quantiques aurait son siège exclusivement dans la matière.

Au point de vue expérimental, et tout au moins pour les fréquences optiques, *notre nouveau phénomène semble pouvoir être considéré comme un « experimentum crucis » en faveur de ces idées.* Si en effet l'émission par un résonateur devait se faire par quanta dirigés, les interférences observées deviendraient inconcevables. De même l'influence d'un écran sur un faisceau de rayons X, que j'ai décrite ici (3) et qui n'est pas encore élucidée, ne semble en tout cas pas pouvoir s'expliquer en partant de cette hypothèse.

Voici donc le mécanisme que l'on peut imaginer pour rendre compte des interférences par diffusion ; il ne semble plus devoir paraître trop arbitraire :

---

(1) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 1704.

(2) Bohr, *Phil. Mag.*, t. 47, 1924, p. 785.

(3) *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 1385, et t. 177, 1923, p. 32.

1. A la surface de tous les corps se trouvent des *résonateurs* capables d'absorber des quanta d'énergie, et de les reémettre sous forme *d'ondes sphériques*. En raison du champ qui règne certainement à la surface libre des solides et des liquides, ces résonateurs doivent être orientés conformément aux idées de quantification dans l'espace. Les champs en question semblent d'ailleurs devoir être très intenses; en tout cas nos phénomènes ne sont pas modifiés par l'application de forts champs extérieurs.

2. Si chaque point de la source agissait sur les résonateurs indépendamment des points voisins, le phénomène ne pourrait être observé, une infinité de systèmes de franges devant alors se superposer. La difficulté peut être levée en admettant que *le résonateur orienté, s'il reçoit à la fois des ondes venant de directions voisines* comprises à l'intérieur d'un certain angle solide limite ω, *intègre* en quelque sorte les effets reçus, et diffuse une onde sphérique simple capable d'interférer en moyenne avec les ondes directes.

Comme d'ailleurs, en définitive, ces interférences ne s'observent que par l'intermédiaire des résonateurs qui se trouvent sur la plaque photographique ou sur la rétine, on peut dire aussi que ces résonateurs eux-mêmes, recevant des ondes sous des incidences suffisamment voisines, en intègrent les effets de la même manière que l'écran diffusant. Ceci rétablit pour ainsi dire la symétrie entre les actions subies par les rayons directs et diffusés, et permet de mieux concevoir la possibilité des interférences. Tout ce qui précède paraîtra moins étrange si l'on songe que M. Bohr ne considère plus les ondes elles-mêmes que comme un phénomène « virtuel » qui facilite seulement l'interprétation des actions à distance entre atomes.

Enfin, quant à l'angle ω, mes expériences montrent qu'il est très petit pour les fréquences optiques (angle au sommet de l'ordre de la minute au plus). Si de plus on voulait encore admettre qu'il devient relativement grand pour les fréquences élevées, il deviendrait sans doute possible d'expliquer les effets cités plus haut, que j'ai observés avec les rayons X. Mais sur ce point de nouvelles expériences sont nécessaires.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action de la chaleur et du vide sur le graphite artificiel.* Note (¹) de MM. **P. Lebeau** et **M. Picon**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans une Communication antérieure (²), nous avons décrit un dispositif permettant de chauffer électriquement dans le vide à haute température. Dans certains de nos essais nous avons dû utiliser comme organe de chauffe un tube de graphite artificiel. Il nous était nécessaire de connaître, pour la précision de nos recherches, les modifications que ce tube pouvait subir en ce qui concernait, soit les impuretés minérales qu'il renfermait, soit les gaz qui s'y trouvaient adsorbés. Une étude préalable de l'action de la chaleur et du vide sur le graphite était donc indispensable. Nous résumons, dans la présente Note, les résultats de nos observations.

Nos essais ont porté sur trois graphites artificiels de provenance différente, qui nous ont été remis sous la forme de blocs compacts cylindriques ou parallélépipédiques. Au moyen du tour, ils ont été transformés en tubes ayant pour dimensions : longueur 160^{mm}, diamètre extérieur $8^{mm},8$, diamètre intérieur $7^{mm},5$. Chacun de ces tubes, étant placé dans notre appareil, a pu être chauffé à des températures déterminées à $\pm 25^{\circ}$ sur une longueur de 140^{mm}. A ses extrémités, il était refroidi sur 1^{cm} de long, par contact avec les conducteurs métalliques. Le vide étant fait, dans le ballon en pyrex constituant l'enveloppe extérieure, au moyen d'une pompe rotative à huile et d'une pompe à vapeur de mercure, on pouvait, à l'aide d'une trompe à mercure placée après la pompe à vapeur, recueillir les gaz dégagés au cours de la chauffe.

Au point de vue du dégagement des gaz, les trois graphites examinés s'étant comportés de façon semblable, nous ne donnerons que les résultats concernant l'un d'entre eux.

Le tube de graphite, pesant environ 6^{g}, préalablement séché par un séjour de 4 jours à l'étuve, à 110°, est disposé dans l'appareil en relation avec une ampoule rodée contenant de l'anhydride phosphorique. Le vide étant fait, on établit le courant et l'on en règle le débit de manière à élever la température par étapes successives jusqu'à 2000°. Les observations recueillies sont consignées ci-contre :

(¹) Séance du 7 juillet 1924.

(²) P. Lebeau et M. Picon, *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 1151.

Durée de la chauffe.	Température.	V. gaz. recueilli.	Composition pour 100 du mélange gazeux. CO^2.	CO.	H.	CH^4.	Homologues de CH^4.	Éthyléniques.
h	o	cm³.						
1	700	0,13	15	40	15	30	»	»
2,30	1000	5,65	3,5	22,5	54,6	3	5,6	10,8
3,30	1500	12,4	traces	40,7	55,4	3,8	0,0	0,0
3,30	2000	13,3	id.	44	53,1	2,6	0,0	0,0

Après cette première série de chauffe, le tube a été abandonné dans le vide pendant 2 jours, puis chauffé de nouveau après des repos de durée variable. Le tableau ci-dessous résume les résultats acquis au cours de ces essais :

Intervalle entre 2 chauffes.	Durée de la chauffe.	Température.	Volume gazeux recueilli.	Composition pour 100 du mélange. CH^4.	CO.	H.
	h	o	cm³			
2 jours...	1	700	0			
	1	1000	0,39	43,5	20,5	36
	1	1500	0,59	8,4	12	79,6
	1	2000	0,46	0,0	45,6	52,2
4 jours...	1	1000	0,23	73,9	26,1	
	1	1500	0,76	1,3	9.2	86,8
	1	2000	0,27		48,2	51,8
1 jour....	1	1000	0,04			
	1	1500	0,25	8	12	76
	1	2000	0,22		50	45,5
1 jour. ..	1	1000	0			
	1	1500	0,18	5,5	11	83,5
	1	2000	0,21		61,9	38,1
1 jour. ..	1	1000	0			
	1	1500	0,27		14,8	85,2
	1	2000	0,17		53	47
4 jours après rentrée d'air sec........	4,30	1000	1,14			
	4	1500	1,87		54	46
	3	2000	2,08		64,4	35,6
1 jour. ..	1	2000	0,31		74,2	28,8
	0,15	2200				
	0,05	2400	0,95		95,8	4,2

De l'examen de ces tableaux, il résulte qu'un tube de graphite artificiel abandonne tout d'abord, lorsqu'on le chauffe dans le vide, un volume notable d'un mélange gazeux assez complexe (environ 30^{cm^3} pour un tube de 6^g porté jusqu'à 2000°, l'extraction des gaz étant faite pendant

10 heures). Par des chauffes répétées, les volumes gazeux recueillis diminuent considérablement, en même temps que la composition des gaz se simplifie. Ceux-ci ne renferment plus que du méthane, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, et bientôt, ces deux derniers gaz seulement. La proportion d'oxyde de carbone augmente sans cesse pour atteindre près de 96 pour 100 vers 2200°-2400°. Une rentrée d'air sec dans l'appareil entraîne un dégagement gazeux plus important lors de la chauffe suivante, mais les constituants du mélange sont uniquement l'oxyde de carbone et l'hydrogène.

Deux des échantillons de graphite examinés donnant respectivement 0,1 et 0,2 pour 100 de cendres, n'en fournissaient plus après 3 heures de chauffe à 2000° que 0,005 à 0,006 pour 100. Le troisième moins pur à 0,9 pour 100 de cendres même chauffé jusqu'à 2200° a laissé à la combustion 0,185 pour 100 de résidu. Cette purification moins complète semble être en relation avec la présence dans ce dernier graphite de matières minérales sulfurées.

Les tubes de graphite ont une usure sensiblement nulle dans le vide jusqu'à 2200°. Leur résistance mécanique reste sans changement après 30 heures de chauffe. A 2300° la volatilisation du carbone est visible, mais la perte de poids pour un tube pesant 6^g n'atteint pas 1^{mg} en 15 minutes. A 2400° elle devient assez rapide pour que le tube soit rapidement mis hors d'usage. Nous poursuivons l'étude du carbone volatilisé dans ces conditions.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique sur la décomposition du bicarbonate de calcium en solution aqueuse par la chaleur.* Note [1] de M. **Robert Stumper**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Cette Note résume les résultats obtenus lors de nos recherches sur la décomposition par la chaleur du bicarbonate de calcium en solution aqueuse.

A cet effet, nous avons préparé des solutions pures de $Ca(HCO^3)^2$ en faisant agir de l'acide carbonique, sous pression atmosphérique, sur une suspension aqueuse de carbonate de calcium chimiquement pur. De cette façon on obtient aisément des solutions titrant 50°-65° hydrotimétriques français, c'est-à-dire renfermant 500^{mg}-650^{mg} de $CaCO^3$ par litre sous forme de bicarbonate. Le mode opératoire adopté, après des essais préliminaires,

[1] Séance du 7 juillet 1924.

a été le suivant : 100^{cm^3} de la solution titrée sont introduits dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et soumis pendant des temps connus à l'action de la chaleur. Après l'écoulement du temps donné le liquide est vite filtré et la teneur en bicarbonate est titrée au moyen de HCl $\frac{1}{10}$N. Les résultats numériques obtenus sont indiqués en grammes de $CaCO^3$ par litre. Comme origine du temps nous avons choisi le commencement de l'ébullition, après nous être assuré que le titre n'a en ce moment que très faiblement diminué.

Nous avons commencé par l'étude cinétique de la décomposition. Le tableau suivant réunit les valeurs de la vitesse de réaction, et celles du coefficient K défini par l'application de la formule connue des réactions monomoléculaires

$$K = \frac{1}{t} \log. \text{nat.} \frac{A}{A - x}.$$

Titre de la solution $A = 0{,}563$ $CaCO^3$ par litre. Mode d'ébullition : ébullition lente correspondant à la vaporisation de 3^{cm^3} d'eau par minute.

Nos.	Temps (min. d'ébull.).	$CaCO^3$ présent ($A - x$).	Vitesse K.
1	0^m	0,563	»
2	2	0,354	0,2314
3	3	0,227	0,2280
4	5	0,125	0,2688
5	10	0,065	0,2165
6	20	0,035	0,2502
7	130	0,02	»
8	∞	0,02	»
		Moyenne	0,2390

Une deuxième série d'expériences faites sur une solution titrant $0^g{,}640$ de $CaCO^3$ par litre a donné $K = 0{,}2243$.

La constance de $K = 0{,}23$ démontre que, malgré les fluctuations inévitables dues aux variations de l'échauffement d'un essai à l'autre, la décomposition du bicarbonate de calcium est une réaction monomoléculaire.

L'influence du degré d'ébullition se manifeste d'une façon très nette; par ébullition violente, donnant une vaporisation de 5^{cm^3} d'eau par minute, nous avons trouvé un coefficient de réaction $K = 0{,}5412$.

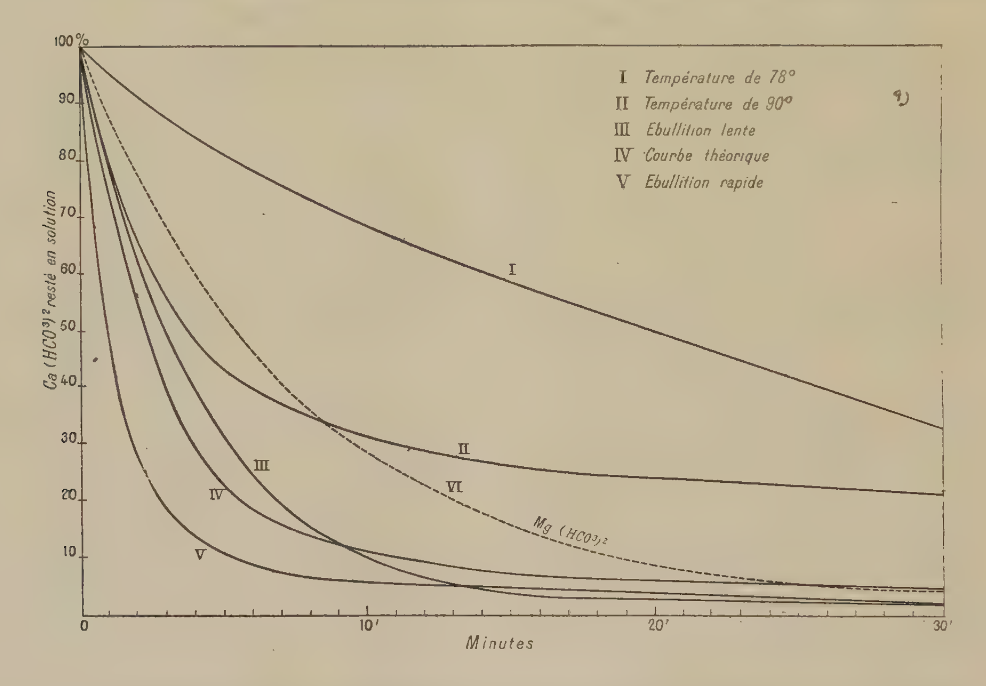
Aux températures inférieures à 100°, la vitesse de décomposition ne reste constante qu'au début de la réaction, pour ralentir progressivement après.

Nous avons déterminé le coefficient de température de la vitesse et nous

avons obtenu pour l'intervalle

$$75 - 90^\circ \qquad Q_{10} = 2.4,$$
$$90 - 100^\circ \qquad Q_{10} = 1.5.$$

Afin de rendre plus intelligibles tous les résultats obtenus, nous les avons traduits graphiquement par les courbes réunies sur le diagramme suivant,



en faisant remarquer que toutes les valeurs sont ramenées à un titre initial de 100.

L'axe des ordonnées indique les teneurs en $CaCO^3$ non encore décomposé. L'inspection des courbes fait ressortir les points suivants :

1. L'allure de la décomposition $Ca(HCO^3)^2 = CaCO^3 + CO^2 + H^2O$ est nettement monomoléculaire.

2. La courbe expérimentale diffère de la courbe théorique par deux faits, à savoir : une vitesse plus grande au début, et plus petite à la fin de la décomposition étudiée.

Actuellement, nous poursuivons l'étude de la décomposition du bicarbonate de magnésium dont la vitesse s'est montrée 1,87 fois plus lente que celle du bicarbonate de calcium.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dispersion rotatoire anomale des solutions acides de nicotine en relation avec la concentration en ions hydrogène.* Note de Mlle **Jeanne Liquier**, transmise par M. A. Cotton.

Les solutions aqueuses de la nicotine et de ses sels présentent un pouvoir rotatoire très variable avec leur concentration et une dispersion anomale. Ces anomalies ont été mises en évidence par Gennari (1), sur un mélange équimoléculaire de nicotine et d'acide acétique, auquel il ajoutait progressivement de petites quantités d'eau. Pour certaines de ces solutions, la rotation, positive pour les radiations les moins réfrangibles, s'annule pour une certaine longueur d'onde et devient négative pour les longueurs d'ondes les plus courtes.

Nous avons obtenu des anomalies analogues, en solution diluée, en ajoutant des quantités variables de différents acides à une solution aqueuse de nicotine.

On a, dans des cas divers, expliqué de telles apparences par la coexistence dans la solution de deux corps actifs à dispersions normales mais différentes et à pouvoirs rotatoires de signes contraires (travaux de G. Darmois et de Malleman). En admettant ici que le sel de nicotine peut être considéré comme totalement ionisé, ce qui est le cas le plus simple, l'hypothèse naturelle est que l'on se trouve en présence d'un mélange de nicotine libre non dissociée, qui dévie à gauche le plan de polarisation, et du cation, à pouvoir rotatoire positif correspondant au sel formé.

$[\alpha_1]^M$ et $[\alpha_2]^M$ étant respectivement les pouvoirs rotatoires de la molécule de nicotine et du cation correspondant, la rotation α d'une solution s'exprime en admettant la loi d'addition des rotations de Biot. Si sur n molécules de nicotine, x disparaissent pour donner x cations qui équilibrent les ions acides introduits, on a

$$\alpha = (n - x)[\alpha_1]^M + x.[\alpha_2]^M.$$

Les concentrations x et $n - x$ sont, pour chaque solution, déterminées par la quantité d'acide ajoutée et par la force de cet acide, en définitive, par le P_H. Nous devons donc observer une variation régulière de α avec le P_H.

(1) *Zeitsch. für physik. Chemie,* t. 19, 1896, p. 130.

Les mesures ont porté sur une solution de nicotine $\frac{n}{10}$ neutralisée progressivement par addition d'acide chlorhydrique normal.

Le P_H est mesuré électrométriquement : le galvanomètre est un galvanomètre à cadre mobile donnant, sous son régime d'amortissement critique, une déviation de 1^{mm} à 1^{m} pour 10^{-7} ampère.

Les rotations α sont mesurées sous 30^{cm}. Le polariseur est un prisme à champ normal. L'analyseur est un analyseur de Lippich, qui permet de lire le $\frac{1}{100}$ de degré ; on utilise les radiations jaune, verte et bleue de l'arc au mercure : $\lambda_1 = 0^{\mu},578$, $\lambda_2 = 0^{\mu},546$, $\lambda_3 = 0^{\mu},436$.

Les résultats sont les suivants :

	Rapport $\frac{n \text{ mol. acide}}{n \text{ mol. nicotine}}$.	P_H.	α_{λ_1}.	α_{λ_2}.	α_{λ_3}.
3.	0,3	8,56	$-2°,24$	$-2°,57$	$-5°,05$
4.	0,4	8,4	$-1,90$	$-2,22$	$-4,18$
5.	0,5	8,2	$-1,55$	$-1,75$	$-3,30$
6.	0,6	7,96	$-0,86$	$-1,02$	$-2,00$
7.	0,7	7,79	$-0,34$	$-0,40$	$-0,93$
8.	0,8	7,54	$+0,16$	$+0,16$	$+0,07$
9.	0,9	7,27	$+0,56$	$+0,64$	$+0,87$
10.	1	4,79	$+0,85$	$+0,95$	$+1,60$

Les premiers liquides, jusqu'à celui numéroté 7, ont une dispersion normale. Il en est de même pour les liquides 9 et 10, mais ils ont un pouvoir rotatoire positif. Au voisinage de $P_H = 7,6$ la dispersion est anomale ; la solution 8 présente la même rotation pour le jaune et le vert et une rotation plus petite pour le bleu. A partir de la solution 10, la rotation n'augmente plus pour une addition nouvelle d'acide ; on peut admettre que toute la nicotine est transformée en chlorhydrate dissocié.

On peut tracer pour chaque longueur d'onde la courbe de variation de α en fonction du P_H. Nous avons, d'autre part, tracé la courbe de dissociation de la nicotine $\frac{n}{10}$ au cours de sa neutralisation par HCl, en portant en ordonnées les P_H, et en abscisses les quantités d'acides ajoutées. Ces deux courbes ont la même allure.

Aux environs de la demi-neutralisation, à une faible variation du P_H correspond une grande variation de α ; le P_H de ces solutions peut donc, pour de telles concentrations, être déterminé avec exactitude par la mesure de α qui peut être très précise. Ces résultats peuvent se rapprocher de ceux qui ont été obtenus par M. Darmois [1]

[1] Darmois, *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 1062, et t. 178, 1924, p. 2183.

en étudiant des corps tels que le dimolybdomalate d'ammonium, dont le pouvoir rotatoire est d'ailleurs bien supérieur à celui des solutions qui nous ont occupé.

J'ai également déterminé les rotations et les P_H de la nicotine en présence d'acide acétique : au degré de précision des mesures, la courbe $\alpha = f$. de P_H coïncide, dans sa plus grande partie, avec la courbe relative à l'acide chlorhydrique. Toutefois, en fin de neutralisation, on observe une rotation positive, mais plus petite, correspondant, semble-t-il, à la présence d'un moins grand nombre de cations dans la solution.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle synthèse de l'acide oxalique.* Note de MM. **C. Matignon** et **C. Faurholt**, présentée par M. Charles Moureu.

L'un de nous a montré [1], par des considérations théoriques, que la décomposition de certains oxalates, par la chaleur, donnait naissance à une réaction réversible et que cette réversibilité pourrait sans doute être utilisée pour réaliser la synthèse de l'acide oxalique.

Considérons en effet la réaction réversible

$$CO + CO^3K^2 = C^2O^4K^2 + 19^{cal},8.$$

En utilisant la relation approchée $\frac{Q}{T} = 0^{cal},032$ pour la détermination de la température correspondant à une pression de dissociation normale, on trouve pour cette dernière la température de 347° C. L'expérience nous a montré que cette relation fournit des températures d'autant plus exactes que la valeur de T se rapproche davantage de la température ordinaire; pour des valeurs plus élevées, la valeur ainsi calculée pour T est en général trop grande; comme conséquence, à 347° la pression de dissociation doit être supérieure à la pression atmosphérique.

La formule de Nernst

$$\log p_{CO} = -\frac{19,8}{4,57\,T} + 1,75 \log T + 3,5$$

conduit par la même température de 347° à une pression de 24^{atm} et à une température de 250° pour la pression atmosphérique.

Nous avons calculé les pressions suivantes :

---

(1) *Ann. Chim.*, 8e série, t. **14**, 1908, p. 78.

Par la relation $\frac{Q}{T}$.		Par la formule de Nernst.	
t.	P.	t.	P.
347°	1 atm	250°	1 atm
397	4,1	347	24
447	5,11	370	48
504	10,8	400	100

Aucune théorie, d'autre part, ne nous renseigne sur la température de commencement de la réaction. Pour préciser ce point, nous avons d'abord étudié la réaction inverse, celle de la décomposition de l'oxalate. Cette décomposition effectuée dans le vide nous a montré que la réaction était manifeste à 370°, qu'elle devenait très nette à 420° et qu'à partir de 430 à 440°, on obtenait une vitesse de réaction d'ordre pratique.

Pour chercher à réaliser la réaction inverse dans un temps assez court, il convenait donc d'opérer à une température au moins égale à 440° et sous une pression d'oxyde de carbone supérieure aux pressions calculées précédentes. Nous estimions d'ailleurs en nous basant sur des faits connus que les valeurs réelles étaient intermédiaires entre les deux séries calculées et plus proches des premières que des secondes.

D'autre part, à côté de l'équilibre précédent il tendra à se superposer un deuxième équilibre résultant de la réaction

$$2CO = CO^2 + C. \quad (2)$$

Le calcul montre qu'à 447°, par exemple, en admettant pour l'équilibre de l'oxalate une pression de 5^{atm}, il faudrait pour superposer les deux équilibres une pression en gaz carbonique, de l'ordre de 25000^{atm}. Si donc à cette température la décomposition de l'oxyde de carbone était comparable comme vitesse à l'autre réaction, il serait nécessaire d'opérer avec du gaz oxyde de carbone accompagné de sa pression d'équilibre en gaz carbonique et la réalisation deviendrait impossible. Mais fort heureusement, en l'absence de catalyseurs, la décomposition de l'oxyde de carbone, aux températures qui nous intéressent, peut être considérée comme négligeable; aussi la synthèse nous parut-elle réalisable.

Nous avons chauffé du carbonate de potasse pur placé dans un tube de verre et maintenu dans un récipient métallique clos en relation avec un manomètre. Le récipient était rempli d'oxyde de carbone sous pression.

Ce gaz, que nous devons à M. Georges Claude, contenait 75 pour 100

d'oxyde de carbone, le reste étant constitué sensiblement par parties égales d'azote et d'hydrogène.

Dans chaque opération on opère sur 15 à 20^{g} de carbonate soit pur, soit additionné de 2,5 pour 100 de noir animal, pouvant jouer éventuellement le rôle de catalyseur.

Nous avons obtenu de l'oxalate de potasse dans tous nos essais. Cet oxalate a été dosé concurremment par le permanganate et sous forme de chaux ou de sulfate.

Le tableau suivant donne la teneur en oxalate du carbonate placé dans la région la plus chaude du tube. La température de réaction a été maintenue pendant 2 heures et demie dans chacune des expériences.

	Pression totale du gaz.	Température.	Teneur en oxalate.
I	243^{atm}	503°	0,4 %
II	245	480	27
III	243	470	29
IV	243	470	9,7
V	232	450	10,0

Dans l'expérience III, une partie du mélange oxalate et carbonate qui avait fondu et s'était séparé du cylindre solide obtenu après réaction avait une teneur en oxalate de 72 pour 100; cette teneur doit correspondre sans doute à la composition voisine de celle de l'eutectique oxalate-carbonate.

Dans les expériences II et III, le carbonate était additionné de noir animal, la comparaison des essais III et IV montre nettement, comme nous l'avions prévu, le rôle catalyseur du charbon.

Nous n'avons pu, malgré certains artifices, annihiler le rôle catalyseur des parois métalliques sur la décomposition de l'oxyde de carbone, aussi avons-nous toujours trouvé du gaz carbonique dans le gaz résiduaire et un dépôt de charbon sur la paroi intérieure du récipient dans la zone de chauffe.

Remarquons en terminant que la présence simultanée de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique permettrait d'envisager la formation de l'oxalate à partir de l'oxyde de carbone naissant qui pourrait en résulter, toutefois cette hypothèse paraît en contradiction avec les faits observés; nous discuterons d'ailleurs tous les résultats et les faits dans un Mémoire détaillé.

Le carbonate de sodium, dans les mêmes conditions, ne nous a rien

donné, ce qui concorde avec la nécessité, prévue par l'effet thermique, d'opérer sous des pressions plus élevées.

En résumé, nous avons réussi, à partir de matières premières élémentaires, à réaliser méthodiquement une synthèse de l'acide oxalique, dans des conditions qui permettront peut-être la fabrication de l'acide oxalique dans les usines où l'hydrogène est préparé par compression et liquéfaction du gaz à l'eau.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution de l'acide phtalonique. Recherches sur ses combinaisons avec l'aniline.* Note de M. **A. Cornillot**, présentée par M. Haller.

Continuant nos recherches ([1]) sur la constitution de l'acide phtalonique et de ses dérivés, nous avons étudié les composés qui résultent de sa combinaison avec l'aniline. Nous en avons reconnu deux bien définis, par combinaison directe de l'anhydride phtalonique et de l'aniline, et leurs propriétés font l'objet de la présente Note. Ce sont : l'acide phtalonanilique et le dianilide phtalonique. A leur sujet, comme à celui de tous les dérivés de l'acide phtalonique, se pose le problème de leur constitution. Est-elle cétonique ou lactonique?

$$C^6H^4\begin{cases}CO-CONHC^6H^5\\CO^2H\end{cases}\quad \text{ou}\quad C^6H^4\begin{cases}C(OH)-CONHC^6H^5\\ \quad\diagdown O \\ CO\diagup\end{cases}$$

pour l'acide phtalonanilique,

$$C^6H^4\begin{cases}CO-CONHC^6H^5\\CONHC^6H^5\end{cases}\quad \text{ou}\quad C^6H^4\begin{cases}C(NHC^6H^5)-CONHC^6H^5\\ \quad\diagdown O \\ CO\diagup\end{cases}$$

pour le dianilide.

Ces deux substances ont été obtenues par G. Perkin et Ch. Kuroda ([2]). Nous avons mis au point des méthodes commodes de préparation. Nous avons établi la constitution du dianilide et apporté à fixer celle de l'acide phtalonanilique, des contributions qui seront complétées par des recherches en cours.

([1]) Voir nos deux précédentes Communications (*Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 490 et 713).

([2]) *Journ. of the Chem. Soc. of London*, t. 123, p. 2097.

L'acide phtalonanilique (f. 178°) se prépare très aisément par simple broyage au mortier, dans un peu de benzène ou de toluène, de quantités équivalentes d'aniline et d'anhydride phtalonique : la réaction est presque immédiate et quantitative. Il existe d'autres modes de formation de cet acide : nous l'avons obtenu par réaction de l'isocyanate de phényle sur l'acide phtalonique et par l'action des alcalis sur l'anilide α-chlorophtalide carbonique ([1]). Perkin et Kuroda le préparaient par ébullition d'une solution chloroformique de l'α-oxy-α-anilinohomophtalanilate d'aniline, lui-même résultant du traitement de l'anhydride phtalonique par un excès d'aniline en milieu benzénique. Nous n'avons jamais retrouvé ce corps dans ces conditions, mais nous avons reconnu qu'un excès d'aniline réagit, à froid, sur l'acide phtalonanilique déjà formé pour donner le dianilide. Pour préparer ce dianilide, le plus simple, comme l'indiquent Perkin et Kuroda, est de dissoudre l'anhydride phtalonique au bain-marie dans un excès d'aniline. Il suffit d'un lavage à l'acide chlorhydrique pour le séparer.

Le dianilide phtalonique fond à 218°. Il est très stable vis-à-vis des acides, et des alcalis dans lesquels il est soluble, s'ils sont concentrés. Par acidification, on le reprécipite inaltéré. Il a certainement une constitution lactonique : d'abord, il ne réagit absolument pas sur la semicarbazide, même après un contact prolongé. D'autre part, l'isocyanate de phényle réagit aisément sur lui, en donnant la phénylurée correspondant à la fonction amine secondaire

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C\begin{array}{l} \diagup CONHC^6H^5 \\ -NHC^6H^5 \end{array} \\ CO \end{array}\right\rangle O + C^6H^5NCO = C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} \begin{array}{l} CONHC^6H^5 \\ | \\ C \end{array} \text{———} \begin{array}{l} \\ N-C^6H^5 \\ | \\ CONHC^6H^5 \end{array} \\ CO \end{array}\right\rangle O$$

Cette phénylurée fond à 203°,5.

Ces arguments sont corroborés par la synthèse de ce dianilide, que nous avons réalisée au moyen de l'aniline et de l'anilide α-chlorophtalide carbonique.

Cette constitution une fois fixée, on voit que l'acide phtalonanilique, dans sa réaction sur l'aniline, réagit comme une oxylactone : le résultat, en milieu benzénique, est toujours exclusivement neutre, c'est le dianilide précédemment étudié. En milieu alcoolique, on obtient, à côté de lui, un

---

([1]) Voir *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 713.

peu d'une substance amorphe, donnant des solutions colloïdales, et qui est un acide, dont les analyses répondent à la même composition élémentaire que le dianilide. On peut y voir la phénylinime de l'acide phtalonanilique

$$\left[C^6H^4 \begin{matrix} \overset{NC^6H^5}{\overset{\|}{-C}} - CONHC^6H^5 \\ \diagdown CO^2H \end{matrix} \right]^x ;$$

la formation de produits acides ne peut s'expliquer que par la constitution cétonique de l'acide phtalonanilique, mais leur proportion dans les produits de la réaction est très faible.

Des conclusions analogues résultent de la réaction du chlorure de thionyle sur l'acide phtalonanilique. Le plus abondant produit qu'on obtient ainsi est l'anilide α-chlorophtalide carbonique, et cette chloruration correspond à une molécule initiale réagissant comme oxylactone. Mais à côté de cet anilide, on sépare, en petite quantité, de la N-phénylphtalonimide (fusion : 217°, soluble dans le benzène, insoluble dans l'alcool) qui provient d'une réaction de déshydratation, à partir d'une constitution cétonique de l'acide phtalonilique.

Nous conclurons de ces recherches que dans les réactions étudiées l'acide phtalonanilique réagit principalement sous forme oxylactonique; mais, dans une proportion beaucoup plus faible, quoique très nettement, aussi sous forme cétonique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transpositions moléculaires. Préparation et déshydratation du triphényl-1.1.3-diméthyl-2.2-propanol-1*. Note [1] de Mme **Pauline Ramart**, présentée par M. A. Haller.

J'ai montré précédemment [2] que si l'on déshydrate le diphényl-1.1-diméthyl-2.2-propanol-1 ou si l'on enlève HCl au diphényl-1.1-diméthyl-2.2-chloro-1-propane [3], on obtient dans chaque cas un carbure qui, traité par HCl, fournit le diphényl-2.2-méthyl-3-chloro-3-butane suivant les

(1) Séance du 21 juillet 1924.
(2) *Comptes rendus*, t. **173**, 1921, p. 1183.
(3) *Comptes rendus*, t. **176**, 1922, p. 684.

schéma :

$$\text{(I)}\quad (C^6H^5)^2{=}\underset{\substack{|\\ ClH}}{C}-C-C\begin{matrix}\diagup CH^3\\ -CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}\ \begin{matrix}-H^2O\\ +HCl\end{matrix}\ \searrow$$

$$\text{(II)}\quad (C^6H^5)^2\underset{\substack{|\\ Cl}}{C}-C\begin{matrix}\diagup CH^3\\ -CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}\ \begin{matrix}-HCl\\ +HCl\end{matrix}\ \nearrow$$

$$\begin{matrix}(C^6H^5)^2\diagdown\\ CH^3\diagup\end{matrix}C-\underset{\substack{|\\ Cl}}{C}\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

En ce qui concerne le mécanisme de ces transformations on peut admettre dans les deux cas la formation transitoire d'un carbure triméthylénique.

On peut également concevoir un échange préalable de radicaux. Pour (I), il y aurait échange entre un (OH) et un radical $-CH^3$, puis déshydratation :

$$(C^6H^5)^2\underset{\substack{|\\ OH}}{C}-C\begin{matrix}\diagup CH^3\\ -CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}\ \rightarrow\ \begin{matrix}(C^6H^5)^2\diagdown\\ CH^3\diagup\end{matrix}C-C\begin{matrix}\diagup CH^3\\ -CH^3\\ \diagdown OH\end{matrix}-H^2O$$

$$\rightarrow\ \begin{matrix}(C^6H^5)^2\diagdown\\ CH^3\diagup\end{matrix}C-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup CH^2\\ \diagdown CH^3\end{matrix}+HCl\ \rightarrow\ \begin{matrix}(C^6H^5)^2\diagdown\\ CH^3\diagup\end{matrix}C-\underset{\substack{|\\ Cl}}{C}\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}.$$

Pour (II), l'échange se ferait entre l'atome de Cl et un radical $-CH^3$; ensuite aurait lieu le départ de HCl :

$$(C^6H^5)^2\underset{\substack{|\\ Cl}}{C}-C\begin{matrix}\diagup CH^3\\ -CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}\ \rightarrow\ \begin{matrix}(C^6H^5)^2\diagdown\\ CH^3\diagup\end{matrix}C-C\begin{matrix}\diagup CH^3\\ -CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}-HCl$$

$$\rightarrow\ \begin{matrix}(C^6H^5)^2\diagdown\\ CH^3\diagup\end{matrix}C-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup CH^2\\ \diagdown CH^3\end{matrix}+HCl\ \rightarrow\ \begin{matrix}(C^6H^5)^2\diagdown\\ CH^3\diagup\end{matrix}C-\underset{\substack{|\\ Cl}}{C}\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}.$$

Seule, l'identification complète du carbure aurait pu permettre de donner une préférence soit à l'une, soit à l'autre de ces deux hypothèses. Malheureusement, j'ai rencontré de grandes dificultés, lorsque j'ai voulu faire cette identification.

Afin d'élargir et de compléter cette étude, je me suis adressée à des molécules de même structure, mais susceptibles de donner des carbures cristallisés, ce qui a permis de déterminer leur constitution d'une façon très précise.

La présente Note a pour but d'exposer la préparation du triphényl-1.1.3-

diméthyl-2.2-propanol-1, ainsi que l'étude des carbures qui en dérivent par perte d'eau.

Triphényl-1.1.3-diméthyl-2.2-propanol-1. — Cet alcool a été obtenu en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur la benzyldiméthylacétophénone. Il fond à 100°-101°, cristallise en petits cristaux très solubles dans l'éther, l'alcool chaud, moins solubles dans l'alcool froid, et distille à 280° sous 25mm sans se décomposer.

Traité par le chlorure de thionyle, il donne un chlorure auquel l'analyse assigne la formule du triphényl-1.1.3-diméthyl-2.2-chloro-1-propane

$$(C^6H^5)^2C(OH) - C(CH^3)^2 - CH^2C^6H^5 \rightarrow (C^6H^5)^2C(Cl) - C(CH^3)^2 - CH^2C^6H^5$$

Déshydratation du carbinol précédent :

1° *Au moyen d'un mélange d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle.* — La déshydratation a été faite en chauffant plusieurs heures à l'ébullition l'alcool additionné de chlorure d'acétyle et d'anhydride acétique. Après avoir isolé le produit de déshydratation, il a été soumis à une série de cristallisations fractionnées. On recueille d'abord un produit fondant à 110°. Dans les eaux mères se sont ensuite déposés des cristaux fondant aux environs de 80°. Ces cristaux étaient constitués par un mélange du carbure fondant à 110° et d'un autre carbure fondant à 89°-90°. La séparation de ces deux carbures a été très laborieuse.

L'analyse assigne à chacun d'eux la formule $C^{23}H^{22}$ qui correspond au produit de déshydratation du triphényl-1.1.3-diméthyl-2.2-propanol-1.

Ces deux carbures décolorent très difficilement le brome. Soumis à l'oxydation chromique et à l'oxydation permanganique le composé, fondant à 110°, a été en grande partie régénéré.

Si l'on traite le carbure fondant à 89°-90° par de l'acide bromhydrique en solution acétique, il se transforme en grande partie en son isomère fondant à 110°.

2° *Déshydratation par la chaleur en présence d'agglomérés de terre d'infusoires.* — On a fait passer les vapeurs d'alcool sur de la terre d'infusoires portée à une température d'environ 300°-350° sous une pression de 25mm. Le produit de la réaction a ensuite été soumis à la distillation fractionnée et l'on a isolé :

1° de l'isobutylbenzène bouillant à 171° sous 760mm;

2° de la benzophénone caractérisée par son oxime fondant à 139°;

3° du carbure fondant à 110°.

Les deux premiers produits sont prépondérants. L'alcool sous l'action de la chaleur s'est donc en grande partie scindé en isobutylbenzène et benzophénone :

$$(C^6H^5)^2C(OH) - C(CH^3)^2 - CH^2 - C^6H^5 \rightarrow (C^6H^5)^2 = C = O + (CH^3)^2 = CH - C^6H^5.$$

En résumé, j'ai montré : 1° que le triphényl-1.1.3-diméthyl-2.2-pro-

panol-1 sous l'influence de la chaleur peut se scinder en isobutylbenzène, benzophénone et carbure fondant à 110°; 2° que, déshydraté au moyen du mélange chlorure d'acétyle et anhydride acétique, il donne naissance à deux carbures isomères fondant respectivement à 110° et 89°-90°.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence d'une faille de charriage en Ardenne française.* Note (¹) de M. E. **Asselberghs**, transmise par M. Barrois.

1. *A l'ouest de la Vrigne*, le synclinal paléozoïque de Charleville est subdivisé en deux synclinaux secondaires dont les noyaux sont formés des quartzophyllades calcareux du Hunsruckien inférieur. Ces synclinaux sont séparés par une voûte plissée formée de phyllades et de quartzophyllades bleus avec lentilles de grès-quartzite du Taunusien. A l'ouest de la Meuse, les couches taunusiennes se continuent vers le Nord et vers le Sud avec des couches à caractères identiques qui appartiennent aux flancs septentrional et méridional du grand synclinal. Le Taunusien est flanqué, de part et d'autre, par des couches gedinniennes. Au Nord, on trouve successivement les schistes et quartzophyllades verts (Assise de Saint-Hubert) et les schistes bigarrés (Assise d'Oignies) du Gedinnien supérieur, enfin les phyllades fossilifères (Assise de Mondrepuis) du Gedinnien inférieur avec arkose et poudingue à la base. Par contre, au Sud, la succession des couches gedinniennes présente des anomalies par suite de l'existence d'une ou de plusieurs failles qui refoulent successivement sur le Taunusien les assises inférieures du Gedinnien.

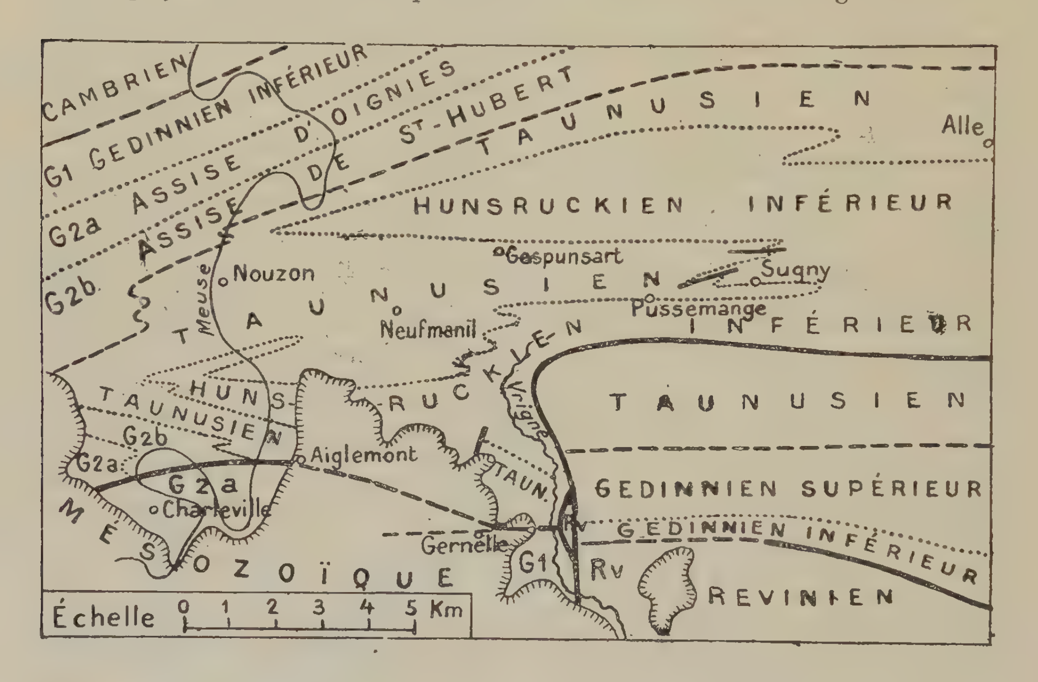
2. *A l'est du méridien de la vallée de la Vrigne*, il importe de distinguer la région septentrionale qui s'étend aux environs de Gespunsart et Sugny, de la région méridionale où s'observe un phénomène tectonique très important, dont la véritable signification a été méconnue jusqu'ici.

Dans la région septentrionale, les allures observées plus à l'Ouest se continuent régulièrement. L'anticlinal taunusien de Neufmanil, déjà fortement rétréci, disparaît à Sugny sous le Hunsruckien inférieur qui formera le noyau, désormais unique, du grand synclinal jusqu'à Cugnon.

Dans la région méridionale, un accident tectonique, transversal en apparence, fait buter les couches, que nous avons décrites à l'ouest de la Vrigne, contre des couches de nature très différente. Nous étendrons le nom de

(¹) Séance du 21 juillet 1924.

« Massif de Givonne » à ce massif Est, parce qu'il fait corps avec le Cambrien de ce nom. Au Nord des phyllades bleus et quartzites pyriteux du Revinien de Givonne, on voit des quartzophyllades bleus et verts, des schistes bleus et parfois violacés, qui, avec leur poudingue siliceux de base, constituent le Gedinnien inférieur. Puis vient une épaisse série de schistes parfois noduleux, de teintes gris verdâtre, verte et violacée, avec quartzophyllades et grès, où il est impossible de distinguer l'assise d'Oignies de l'assise de Saint-Hubert, mais dont l'ensemble représente tout le Gedinnien supérieur; car à ces couches succèdent régulièrement les phyllades et quartzophyllades bleus avec quartzites du Taunusien de la région.



Cet accident transversal ne peut se prolonger vers le Nord, et, comme il ne peut s'arrêter court, il faut nécessairement admettre qu'il se recourbe vers l'Est. Dans cette direction il viendrait se relier à la zone failleuse que nous avons décrite, en Belgique, sous le nom de *Faille d'Herbeumont* [1] dans les régions de Bouillon, Herbeumont et Straimont, et qui sépare l'anticlinal de Givonne du prolongement du synclinal de Charleville. L'affleurement de la faille d'Herbeumont se recourberait donc brusquement vers

[1] *Bull. Soc. Belge Géol.*, t. 31, 1921, p. 120.

le Sud aux abords de la Vrigne, pour disparaître bientôt sous le Lias du Bassin de la Lorraine.

L'importance du chevauchement qui a refoulé le massif de Givonne sur le synclinal de Charleville ressort déjà de la différence accentuée des facies du Gedinnien. Mais le levé détaillé semble prouver que le rejet est bien plus grand encore qu'on ne pourrait le soupçonner à première vue. De la présence d'un petit lambeau de poussée qui sépare localement les deux massifs et qui est constitué, en majeure partie, de quartzites et phyllades reviniens, nous pouvons conclure que la partie qui nous est conservée du « Massif de Givonne » occupait primitivement le flanc Sud d'un synclinal séparé du synclinal de Charleville par un anticlinal cambrien. Si l'on admet nos conclusions, on sera amené à attribuer une valeur minima de 10^{km} au rejet horizontal de la faille d'Herbeumont, dans la région de la Vrigne.

GÉOLOGIE. — *Géologie du Haut Guir et de la Moyenne Moulouya.* Note [1] de M. **J. Savornin**, transmise par M. Ch. Depéret.

La région du Haut Guir est restée la moins connue des géologues dans le Maroc occupé. Bien des surfaces sont, du reste, encore blanches, aux confins du versant moulouyen, sur les cartes topographiques.

J'ai récemment parcouru les feuilles au 1/200 000e de Bou Anane, Bou Denib, Rich, Anoual et les portions adjacentes de Ksabi, Matarka. Des terrains primaires s'y montrent, qui peuvent appartenir au Cambrien, à l'Ordovicien et au Gothlandien. Le Dévonien n'est pas caractérisé ; le Carbonifère est relégué au sud. Le Permien et le Trias apparaissent çà et là. J'ai aussi distingué une série liasique et une série oolithique, concordantes et associées. Le Cénomanien inférieur se présente ensuite, en large transgression, supportant une série crétacée complète jusqu'au Campanien et, peut-être, au Maëstrichtien.

On voit, par cette simple énumération, combien de faits nouveaux importants révèle l'étude du pays entre Guir et Moulouya.

Les affleurements siluriens du Tamlelt se poursuivent à l'ouest jusqu'au Bateun Djedari. Ils disparaissent sous les imposantes corniches calcaires (Lias moyen) du Talmeust, du Khellalib et du Korima. Ici commence le *pays jurassique*. Il se limite au sud, d'abord par une ligne droite est-ouest,

---

(1) Séance du 21 juillet 1924.

allant de l'oued Bou Anane au delà du Guir (de Kçar el Akhal à la gorge sud de Kadoussa), puis par le pied méridional de l'énorme Djebel Daït, réédition du Grouz de Figuig. La direction, désormais franchement oblique sur le méridien, se poursuit par delà l'oued Ziz.

Au nord, la limite du territoire jurassique avoisine le partage des eaux de la Moulouya.

Le *Lias moyen*, transgressif, forme depuis le Khellalib le dôme-plateau du Bou Dahar, puis de nombreuses crêtes rocheuses, en anticlinaux aigus brusquement ennoyés, se reliant en coulisses multiples aux lignes flexueuses diversement orientées. Le *Lias supérieur* enveloppe toujours ces plis, périclinalement. Les fossiles sont exclusivement néritiques, d'eaux profondes : céphalopodes et brachiopodes.

Le Lias moyen se distingue par de gros bancs calcaires, gris ou noirs, rarement clairs à l'intérieur, mais presque toujours patinés et prenant à distance une teinte d'ocre pâle. Il donne lieu à des arêtes culminantes denticulées, sauf sur le Bou Dahar, plat comme une table, et dans les corniches subhorizontales du bord ouest du Tamlelt. Au Lias supérieur, en lits innombrables de calcaires et marnes, correspondent des formes topographiqnes amollies, vêtues d'alfa.

J'attribue au *Bajocien* un grand ensemble marneux, occupant toutes les dépressions et admettant quelques horizons calcaires qui fournissent des lignes structurales.

Au *Bathonien* appartient une nouvelle série rocheuse, dont les bancs épais, gris ou noirs, sans patine, ont souvent une texture oolithique. On y observe aussi des lumachelles et des conglomérats à petits éléments calcaires. Il est conservé en des synclinaux en relief, dont les marnes bajociennes constituent les flancs ravinés. Tels sont : le Tisidat, le Maharech et le Mdaouer, le grand « milok » de Toulal et un autre, à structure plus complexe, s'étendant entre Gourrama et Rich : le Bou Kandil en représente le bord sud redressé. Les tables des « gour » de Gourrama sont de minuscules résidus bathoniens. L'ablation est devenue totale au sommet du cône du Guelb et Tour. Enfin, à la limite méridionale, le plateau bathonien de Hassi el Khadra présente une brusque flexure qui forme une véritable « muraille saharienne » s'allongeant sur plus de 80^{km}.

Le *Paléozoïque* ressort dans le Haut Guir : dès la gorge de Mougueur où une trace de Permo-Trias sépare les schistes satinés (cambriens?) des masses liasiques formant l'Assameur n'Oudaden et le Bou Chabane. Le *Trias* bariolé, gypsifère, avec ophites, se développe, à sa place normale.

dans divers autres cirques des Aït Mesrouh. En outre, il offre çà et là de minuscules *pointements intrusifs :* Aïn Timiloust, entre Gourrama et Rich (dans le Bajocien); Teniet Afra (Salines de Mellaha, dans le Lias moyen); 3^{km} ouest de Talsint (dans le Lias supérieur, vers la limite du Bajocien).

La *transgression mésocrétacée* se manifeste, comme à l'ordinaire, par des terrains rouges détritiques, d'aspect continental. Au sud, deux séries semblables sont séparées par des marnes et calcaires blancs à *Exogyra Olisiponensis* et *Sphærulites*. Ce *Cénomanien* franc, fossilifère, forme les gorges du Ziz entre Meski et Aoufous; puis, les grands plateaux de Tazzouguert avec leur curieuse flexure méridionale. Il s'amincit à l'est, pour disparaître à la Chebka el Hamra (7^{km} nord-ouest de Bou Anane). En cet endroit les deux séries rouges se fusionnent.

Cette disposition lenticulaire du Cénomanien calcaréo-marneux fixe l'âge du *Terrain des Gour* de Bou Denib (Cénomanien supérieur) et de la Hammada du Tafilalet (Turonien). Il faut renoncer à la notion du *Mio-Oligocène* continental de Flamand.

Les deux séries rouges se retrouvent au nord, moins chargées d'éléments clastiques volumineux. La série supérieure renferme des lentilles de gypse blanc. Les marnes et calcaires à *Ostrea Olisiponensis* forment le Tioudersine et le Msenn (reliés sans discontinuité à travers le vide des cartes topographiques). Au-dessus de la série rouge gypsifère on observe non seulement du *Turonien* (correspondant à la table culminante de Tendrara), mais encore, plus haut, une puissante succession de marnes et calcaires d'âge *sénonien*. Aux Gour ou Allah, près Tarifia, abonde *Lopha Pomeli* caractéristique du *Campanien*.

Conformément à ce que j'avais annoncé dès 1921, le Crétacé occupe tout le pays rive droite de la Moyenne Moulouya. Les affleurements jurassiques se limitent à la ligne : Bertat, ruines d'Aguelmous, flanc nord de l'Oum Chakkourt, Matarka. Ils réapparaissent, au cœur de dômes cénomaniens, à Meridja Foukania (SE feuille Ksabi) et à Sidi Bou Slia (SO feuille Matarka).

Au Foum el Msenn le Cénomanien inférieur empiète sur le versant saharien. Il remplit, au nord et au sud d'Anoual, deux grands synclinaux bathoniens. Ainsi débute la vaste zone crétacée du Dahra et du Tigri. Les calcaires intercalaires, semblables à ceux de Tazzouguert, du Tioudersine, du Msenn, forment le « milok » du Dir el Abiod et les hautes corniches du Menisbat (bord de cuvette de Bel Ghiada) qui nous ramènent au Tamlelt.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur les zones de silence.* Note de M. L. **Gazaud**, présentée par M. Bigourdan.

Les observations faites à la Station de l'Étoile (650^m d'altitude), à 10^{km} au nord de Marseille, nous semblent susceptibles d'apporter dès maintenant une première contribution à l'étude des zones de silence.

Les explosions de la Courtine ont donné lieu à l'Étoile à une série d'observations à la date des 15, 23 et 25 mai dernier. L'auditivité par la voie directe a été nettement négative, aucun son n'a été enregistré aux heures prévues par le calcul. Il faut en conclure que la région de Marseille, à 360^{km} du centre d'explosion, se trouve dans une zone de silence.

Il en est de même pour Montpellier, où les expériences ont été suivies avec assiduité. Cependant, et avec des retards sur l'horaire prévu, l'explosion du 15 mai a été enregistrée très nettement à ces deux stations de l'Étoile et de Montpellier, mais par une voie détournée et avec un retard dans la transmission normale, correspondant à des circuits supplémentaires respectifs de 90 et 135^{km}.

La longueur de ces circuits exclut toute possibilité de transmission du son par la stratosphère, car il est évident que les ondes sonores n'ont pu atteindre des régions où la pression atmosphérique équivaut au vide de nos machines pneumatiques, et s'infléchir ensuite vers le sol avec assez d'intensité pour y être perçues par l'oreille, au même titre que des sons normalement transmis au travers de la troposphère. L'ordre de grandeur des retards observés élimine donc, semble-t-il, la possibilité d'une transmission verticale, et nous sommes amenés à considérer la transmission comme seulement possible par un circuit latéral au travers de la troposphère.

Nous avons eu la bonne fortune de constater visuellement le 15 mai entre 19 et 20^h, l'existence d'une masse épaisse de cumulus surplombant les massifs du Ventoux et des Basses-Alpes sur une grande longueur. Cette masse formait un obstacle matériel parfaitement capable de réfléchir les trains d'ondes sonores, émis au foyer de la Courtine, et par la disposition de ses nuées en arc de cercle, de collecter les ondes réfléchies en les renforçant, amplifiant le son, le rendant ainsi perceptible à l'oreille.

Un calcul très simple nous a permis la construction d'un graphique déterminant la trajectoire de la ligne brisée parcourue par les ondes et fixant la position précise des angles de réflexion. Dans les deux cas étudiés, ces angles se trouvent, pour l'Étoile, l'un au confluent de la Durance et de la

Bléone, l'autre en pleine mer; et pour Montpellier, l'un sur le versant nord-ouest du mont Ventoux, l'autre au col de Naurouze.

L'observation directe et le calcul s'accordent pour élucider de façon satisfaisante ce cas intéressant de réflexion des ondes sonores par des masses nuageuses.

De ce qui précède, on peut semble-t-il conclure :

1° La zone d'audition directe, concentrique à un foyer d'émission sonore, présente une extension très limitée;

2° La zone qui lui succède est alternativement région d'audition ou de silence, selon l'état du ciel, la présence ou l'absence de nuages élevés et compacts, ou d'un plafond de nuages.

MÉTÉOROLOGIE. — *Les courants de perturbations et le front polaire.* Note [1] de MM. **Ph. Schereschewsky** et **Ph. Wehrlé**, présentée par M. R. Bourgeois.

(Abréviatious employées : anticyclone Atlantique (A); anticyclone Russe (R); anticyclone scandinave (S); F ou M courant de perturbation; N Nord, E Est, S Sud, W Ouest.)

L'étude des trajectoires des perturbations atmosphériques a été longtemps compliquée par : 1° l'abus des moyennes; 2° l'assimilation de la perturbation au minimum de pression. Teisserenc de Bort a dissipé la première erreur en montrant qu'il ne fallait pas composer brutalement les éléments météorologiques, que seuls étaient comparables ceux qui se rapportaient à un même type de temps (répartition des centres d'action). La deuxième erreur est non moins grave : elle amène la confusion des dépressions mobiles, traces de perturbations, et des zones dépressionnaires fixes (centres d'action négatifs); d'où les « crochets » apparents des trajectoires des perturbations si l'on suit aveuglément le centre de plus basse pression. Ces irrégularités disparaissent si l'on sépare les perturbations du champ en utilisant les *variations de pressions;* en outre leur emploi, joint à celui de *systèmes nuageux* et des *discontinuités frontales,* met en évidence un déroulement continu de hausses et de baisses suivant des trajectoires qui se maintiennent sensiblement tant que le type de temps ne change pas. *Les courants de perturbations* apparaissent ainsi nettement [2]. En Europe on distingue :

(1) Séance du 21 juillet 1924.

(2) Cf. Ph. Schereschewsky et Ph. Wehrlé, *Sur le mouvement des noyaux de variations de pression* (*Comptes rendus*, t. 173, 1921, p. 1001).

1° $\vec{F}$, d'W qui longe (A) au N (*fig.* 1). En abordant l'Europe $\vec{F}$ se scinde généralement en $\vec{F'}$ et $\vec{F''}$ d'importances relatives très variables : *a.* $\vec{F'}$ est détourné vers le S par la pointe de (A) et laisse (R) à sa gauche : *b.* $\vec{F''}$ est dirigé vers le N par la dépression glaciale et laisse (R) à sa droite ; si le passage arctique est barré par jonction des hautes pressions russes et polaires, $\vec{F''}$ peut même être infléchi jusqu'à retourner — en s'affaiblissant — vers l'W ;

2° $\vec{M}$ qui longe (A) au SE ; $\vec{M}$ est soit de SW sur l'Europe Occidentale (*fig.* 1) remontant rarement au delà du 45° N (exceptionnellement — février 1923 — jusqu'au Danemark), soit d'W sur la Méditerranée,

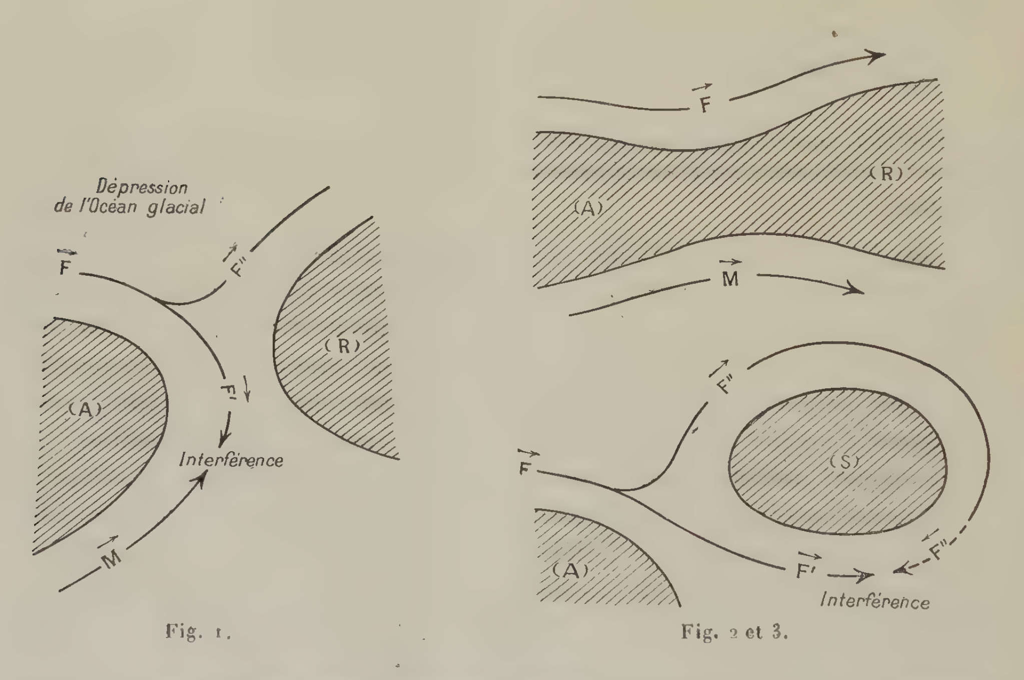


Fig. 1. Fig. 2 et 3.

(*fig.* 2), une bande anticyclonique joignant alors (R) à (A). La demi-période de $\vec{M}$ est souvent élevée, voisine de 48 heures. Une grande partie des systèmes orageux de France est due à $\vec{M}$.

Ces courants, plus ou moins accentués, *interfèrent* souvent : $\vec{F'}$ et $\vec{F''}$ (*fig.* 3) en Europe Centrale ou Orientale, après avoir contourné (S) de part et d'autre, $\vec{F'}$ et $\vec{M}$ (*fig.* 1) en Europe Méridionale ou Centrale (cas très fréquent si le col anticyclonique entre (A) et (R) n'est pas trop élevé).

$\vec{F}$ correspond évidemment au front polaire. Tantôt il se prolonge normalement vers l'Europe Septentrionale, $\vec{F''}$ étant prépondérant, tantôt il est « déversé » vers le S, $\vec{F'}$ dominant (type à couloir). Le plus souvent d'ailleurs $\vec{F'}$ et $\vec{F''}$ sont d'importances inégales mais comparables ([1]). En ce cas on peut admettre parfois ([2]) que, les secteurs chauds des cyclones étant étranglés [séclusion ([3])], $\vec{F'}$ est formé par les « gouttes » chaudes détachées et $\vec{F''}$ par les « racines » chaudes. Souvent, par contre, cette explication n'est pas valable et il faut considérer $\vec{F'}$ et $\vec{F''}$ comme indépendants, car :

1° Les perturbations de $\vec{F'}$ et $\vec{F''}$ *évoluent indépendamment*, des perturbations de $\vec{F'}$ accomplissant un cycle complet : étranglement du secteur chaud (séclusion), disparition au sol du secteur chaud [occlusion ([4])] et régénération (avec « décrochage » brusque de la baisse) sans affaiblissement corrélatif des homologues de $\vec{F''}$ (la survivance des perturbations de $\vec{F''}$ semble due à une régénération dans les parages de l'Islande).

2° Quand la Scandinavie est recouverte par un anticyclone (S) isolé, $\vec{F'}$ et $\vec{F''}$ peuvent *interférer* (*fig.* 3).

$\vec{M}$ *est nettement distinct du front polaire* ([5]). Toutefois celui-ci, dont l'action peut se faire sentir jusqu'au voisinage de l'équateur, commande la « mise en marche » de $\vec{M}$ qui est généralement précédée d'une forte invasion d'air polaire venant rafraîchir (A). Pour rattacher $\vec{M}$ au front polaire, il faudrait le considérer comme constitué par des formations successives « en vague » [c'est-à-dire par pénétration d'une langue d'air tropical dans la masse d'air polaire arrière d'une perturbation à la fin d'une famille ([6])],

---

([1]) De Tastes a bien mis en évidence l'importance et la fréquence de ce courant « dérivé » ou de « retour ».

([2]) Cf. Wehrlé, *Bulletin mensuel de l'Office national météorologique*, janvier 1923, p. 2.

([3]) Cf. J. Bjerknes et H. Solberg, *Mémorial de l'O. N. M.*, n° 6, p. 86.

([4]) *Loc. cit.*

([5]) Marié-Davy (*Les mouvements de l'atmosphère*, 2e édition, 1877, p. 409 et suiv.) avait nettement distingué $\vec{M}$ de $\vec{F}$.

([6]) Cf. J. Bjerknes et H. Solberg, *loc. cit.*, p. 91.

explication tout à fait insuffisante car : 1° $\vec{M}$ existe *presque constamment* sous forme atténuée ; 2° son fonctionnement intensif *peut persister très longtemps*, jusqu'à 2 semaines. On observe alors une longue coexistence stable de deux courants de perturbations étagés en latitude, soit que $\vec{F}'$ et $\vec{M}$ viennent interférer en Europe (*fig.* 1), soit qu'ils restent parallèles séparés par une bande anticyclonique reliant (R) à (A). (*fig.* 2). *L'interférence* et la *différence des périodes* [1] (la période est le double du temps de substitution d'un noyau de variations de pression au noyau de signe contraire précédent), celle de $\vec{M}$ étant généralement plus longue que celle de $\vec{F}$, marquent souvent très bien l'indépendance mutuelle, au moins pratique, de $\vec{F}$ et de $\vec{M}$.

Les différents courants de perturbations simultanément observables en Europe ne peuvent pas toujours prendre place dans le cadre d'un front polaire unique. *La notion actuelle de front polaire est insuffisante.* Dans une prochaine Note, nous montrerons comment elle doit être *généralisée*.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Feuilles vertes et feuilles chlorotiques ; les matières ternaires.* Note de MM. **H. Colin** et **A. Grandsire**, présentée par M. L. Maquenne.

La comparaison a porté principalement sur les feuilles vertes et les feuilles chlorotiques d'un marronnier panaché ; ce choix nous a été dicté par la complexité bien connue des feuilles d'*Æsculus Hippocastanum*. Nous avons recherché et dosé parallèlement les hydrates de carbone, les glucosides, les graisses et les matières pectiques.

I. *Les hydrates de carbone.* — Les feuilles normales adultes, analysées en fin de journée, contiennent toujours de l'amidon ; on y trouve, en outre, du saccharose et des sucres réducteurs. Les feuilles chlorotiques n'ont pas d'amidon ; les sucres y sont bien moins abondants que dans les feuilles vertes, même si l'on tient compte du taux d'hydratation plus élevé de 5 pour 100 environ dans les feuilles étiolées.

---

(1) Cf. Ph. Wehrlé, *Sur la notion de période dans l'étude des noyaux de variations de pression* (*Comptes rendus*, t. 173, 1921, p. 327).

Hydrates de carbone pour 100 *du poids frais.*

v feuilles vertes, *c* feuilles chlorotiques.

	Amidon.		Réducteur.		Saccharose.	
	v.	*c.*	*v.*	*c.*	*v.*	*c.*
7 avril.......	traces	0	0,396	0,350	0,288	0,080
17 avril.......	traces	0	0,480	0,400	0,348	0,160
22 mai........	1,320	0	0,552	0,256	0,348	0,162
19 juin........	1,100	0	0,972	0,360	0,300	0,168

Vers le milieu de l'été, il apparaît, dans les feuilles vertes du marronnier, un principe dextrogyre, dont la proportion ne fait qu'augmenter à mesure que la saison s'avance et peut atteindre 0,5 pour 100 du poids frais. Il s'agit d'un sucre non réducteur, donnant de l'acide mucique par oxydation nitrique et très lentement hydrolysé par l'émulsine après action de la sucrase. Rien de semblable ne se produit dans les feuilles chlorotiques qui commencent à se dessécher vers la fin de juin.

Un grand nombre d'analyses effectuées sur les plantes les plus diverses : orme, hémérocalle, plusieurs espèces d'érables, fusain, cornouiller, carotte, etc., nous ont montré que la pauvreté des feuilles chlorotiques en hydrates de carbone est un fait général, qu'il s'agisse de chlorose congénitale ou d'étiolement accidentel; par là, les processus chlorotiques se distinguent nettement des phénomènes de rougissement, les feuilles à anthocyane étant toujours amplement pourvues de sucres. Les dosages ci-dessous sont typiques à cet égard; ils se rapportent à des feuilles de carottes toutes prélevées à la même heure et sur la même parcelle de terrain.

Sucres pour 100 *du poids frais.*

T, R, S : sucre total, réducteur, saccharose.

	Octobre.			Novembre.		
	T.	R.	S.	T.	R.	S.
F. jaunes.....	1,858	0,969	0,889	4,157	1,738	2,419
F. vertes.....	3,194	0,862	2,332	4,428	0,884	3,544
F. rouges.....	4,470	1,472	2,995	7,030	2,276	4,754

Dans bien des cas, nous avons pu déterminer la composition du mélange des sucres réducteurs présents dans les feuilles. Le glucose est généralement plus abondant à l'intérieur des feuilles étiolées, ce qui paraît conforme aux vues de Brown et Morris, confirmées par MM. Lindet et Molliard, sur le rôle prépondérant du glucose dans les combustions respiratoires. Les

valeurs du quotient $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$ mentionnées ci-dessous sont relatives aux feuilles d'orme :

	Feuilles	
	vertes.	chlorotiques.
8 mai	0,323	0,553
30 mai	0,429	0,786
21 juin	0,553	1,199

II. *Les glucosides.* — Les feuilles de marronnier renferment au moins deux glucosides : l'esculine, en combinaison avec les tannoïdes (Goris) et la fraxine. On les rencontre aussi bien dans les feuilles étiolées que dans les feuilles vertes. Faute de pouvoir les doser séparément, nous les avons précipités en bloc par l'extrait de Saturne; régénérés et hydrolysés, ils ont donné du glucose en proportions qui diffèrent à peine d'une catégorie de feuilles à l'autre.

Glucosides (en glucose) (pour 100 du poids frais).

	Feuilles	
	vertes.	chlorotiques.
7 avril	0,315	0,385
17 avril	0,386	0,320
22 mai	0,388	0,300
19 juin	0,281	0,228

III. *Les matières grasses.* — Le taux des matières grasses est, lui aussi, sensiblement le même dans les feuilles vertes et les feuilles chlorotiques. L'extraction méthodique des graisses fournit les résultats suivants :

Graisses (pour 100 du poids sec).

	Feuilles	
	vertes.	chlorotiques.
17 avril	1,027	0,983
27 avril	1,544	1,490
22 mai	1,558	1,741
19 juin	1,314	1,380

IV. *Les matières pectiques.* — Les principes pectiques sont abondants à l'intérieur des feuilles de marronnier. Ils se dissolvent facilement dans l'eau bouillante et communiquent à la liqueur une grande viscosité. Ils sont précipités par l'alcool, l'hydrate de baryte, l'acétate basique de plomb et coagulés par la pectase de carotte. Hydrolysés, ils livrent de l'arabinose

qui a été caractérisé par son osazone. Les mesures de viscosité, aussi bien que le dosage du sucre réducteur mis en liberté, montrent que la proportion des matières pectiques est notablement plus élevée dans les feuilles normales que dans les feuilles chlorotiques :

Sucre (en glucose) des matières pectiques (pour 100 du poids frais).

	Feuilles	
	vertes.	chlorotiques.
7 avril	0,050	0,036
17 avril	0,054	0,040
22 mai	0,310	0,125
19 juin	0,433	0,085

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Recherches, par une méthode radiochimique, sur la circulation du plomb dans l'organisme.* Note (¹) de MM. **I.-A. Christiansen, G. Hevesy** et **Sv. Lomholt**, présentée par M. Ch. Moureu.

Dans la séance de l'Académie du 7 avril 1924, nous avons présenté, sur la circulation du bismuth dans l'organisme, quelques recherches effectuées par une méthode radiochimique. Depuis lors nous avons employé la même méthode pour quelques recherches sur la circulation du plomb, dont nous présentons ici les premiers résultats.

Pour l'emploi du bismuth en médecine il est d'une très grande importance de connaître la vitesse avec laquelle le bismuth injecté dans le corps se résorbe et s'élimine. Pour résoudre cette question on peut très bien employer une substance à période assez courte (5 jours), comme le radium E. Il en va tout autrement avec le plomb, puisque en médecine tout l'intérêt de cet élément se concentre sur l'intoxication chronique, qui est régulièrement provoquée par l'absorption de petites quantités de plomb pendant de longs espaces de temps. C'est pourquoi nous avons employé le radium D (période : 20 ans) pour notre étude, tandis que Hevesy pour ses recherches sur la distribution du plomb dans les plantes [2] s'est servi d'un autre isotope de plomb, le thorium B, d'une période de 11 heures seulement.

En raison de ce que le radium D n'émet que des rayons β très mous et

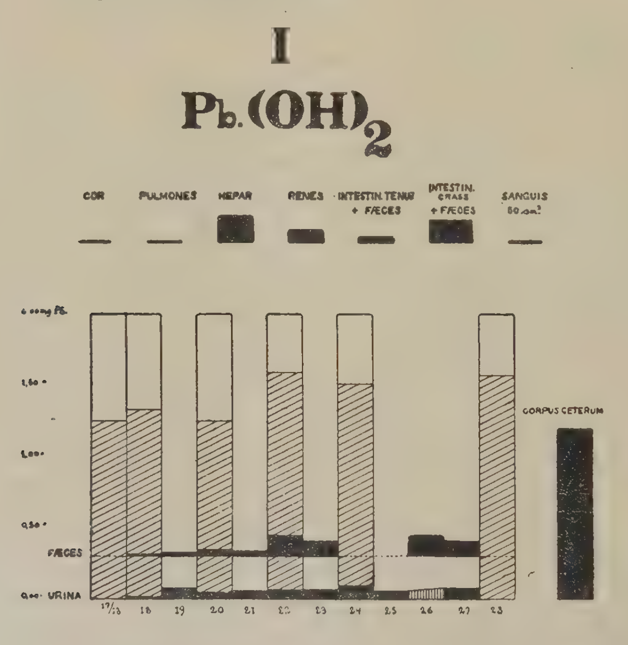
(¹) Séance du 21 juillet 1924.

(²) *Biochemical Journal*, t. 17, 1923, p. 441.

difficiles à mesurer à l'électroscope, nous avons évalué le rayonnement β de radium E en équilibre avec le radium D, et, par conséquent nous n'avons mesuré les différents produits de l'analyse qu'au bout de quelques semaines.

Nos essais sont faits sur des lapins et des cobayes. Nous avons légèrement modifié la méthode décrite précédemment : au lieu d'évaporer la solution de la matière organique décomposée à l'aide de l'acide nitrique (ou permanganate de potasse en solution acide), on la dilue, on ajoute 100^{mg} du nitrate de plomb non radioactif, et l'on en précipite du plomb sulfuré. Puis on filtre à la pompe sur un filtre plan, on place le filtre desséché dans la capsule de Petri, et enfin on détermine la radioactivité du dépôt.

Nous présentons ici un seul exemple de nos expériences. L'hydroxyde de plomb employé, mêlé à de l'huile d'olive et à un peu de noir de fumée, contenait une quantité de radium D provenant de la transformation d'une quantité d'émanation correspondant à $\frac{1}{2} - 1$ Curie. Les résultats sont présentés dans le diagramme ci-dessous.



Les hauteurs des colonnes verticales représentent les quantités de plomb injectées par jour ; les hachures de ces colonnes indiquent les quantités trouvées dans les dépôts d'injections correspondantes. Les colonnes supérieures noires représentent les quantités trouvées dans les fèces quotidiennes, et les colonnes inférieures noires représentent les quantités trou-

vées dans l'urine. Les rectangles noirs placés dans la partie supérieure du tableau donnent le contenu des différents viscères.

On verra qu'il y a une différence assez essentielle entre les résultats obtenus avec le bismuth, d'un côté, et le plomb, de l'autre : les quantités de plomb accumulées dans le foie et éliminées par les fèces sont plus grandes, aux dépens des quantités trouvées dans les reins et dans l'urine, qui pour le bismuth joue le rôle principal.

Nous avons retrouvé 90 pour 100 de la quantité de plomb injectée.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de la réaction du milieu sur les propriétés antiseptiques du houblon*. Note (¹) de MM. A. **Fernbach** et I. **Stoleru**, présentée par M. Roux.

Bien que les éléments constitutifs du houblon aient donné lieu à un très grand nombre de travaux, le rôle de cette importante matière première de la fabrication de la bière est loin d'être complètement élucidé. On sait depuis longtemps que le houblonnage du moût contribue à la conservation de la bière, et l'on s'accorde actuellement pour admettre que cet effet dépend de propriétés antiseptiques qui sont en relation étroite avec la présence de résines molles, contenues dans la lupuline. Aussi la teneur en résines molles est-elle devenue un facteur important dans l'appréciation de la valeur d'un houblon, bien que des houblons ayant la même teneur en résines puissent présenter entre eux de très grandes différences de qualité.

Le seul travail dans lequel on ait essayé de mesurer le pouvoir antiseptique du houblon est dû à A. J. Brown (²). La méthode de mesure employée consiste à préparer, dans des conditions définies et constantes, une décoction de houblon, et à déterminer quel est le volume de cette décoction qu'il faut ajouter dans une macération de malt, préparée à froid, pour empêcher le développement dans ce milieu d'une bactérie que Brown s'est contenté, sans préciser davantage, de dénommer *Bacterium* « *X* », et qui appartient probablement au groupe du *Saccharobacillus Pastorianus* de H. Van Laer.

Nous avons reconnu que cette méthode ne peut donner pratiquement que des résultats vagues et incertains, parce qu'elle néglige un facteur

(¹) Séance du 21 juillet 1924.

(²) A. J. Brown et G. B. Ward, *Journ. Inst. of Brewing*, t. 16, 1910, p. 641. — A. J. Brown et D. Clubb, *Ibid.*, t. 19, 1913, p. 261.

extrêmement important, qui est la réaction du milieu. La sensibilité du *Bacterium* « *X* » et des organismes analogues vis-à-vis des décoctions de houblon tient essentiellement au fait que la macération de malt employée a une réaction acide ; si l'on réduit de plus en plus cette acidité, la bactérie devient capable de supporter des doses croissantes de décoction de houblon. Sa sensibilité n'est donc qu'apparente, et, si l'on s'adresse à d'autres bactéries, telles que le *Bac. subtilis* ou le *Bact. coli*, et à d'autres milieux de culture, on retrouve exactement les mêmes faits qu'avec le *Bacterium* « *X* ».

Ainsi les propriétés antiseptiques des décoctions de houblon se manifestent pour des doses très faibles lorsque la réaction des milieux de culture (eau de levure, eau de touraillons, moût de bière) varie entre $P_H = 5,5$ et $P_H = 6,8$; mais, dans ces mêmes milieux, des doses très fortes de décoction restent sans effet lorsque la réaction a été ramenée à $P_H = 7,4 - 8,4$. On arrive même, en présence de cette dernière réaction, à cultiver les diverses bactéries sur lesquelles nous avons expérimenté dans la décoction de houblon elle-même, dont on peut, sans modifier ce résultat, amener la concentration jusqu'à $2^g,5$ dans 100^{cm^3} (¹).

On comprend aussi que ce qui empêche la culture en présence d'une dose déterminée d'extrait de houblon, ce n'est pas la quantité d'acide qu'on ajoute au milieu, mais la concentration en ions hydrogène provoquée par cet acide, concentration qui exige l'addition de doses d'acide différentes, suivant la richesse du milieu en substances tampons.

Deux conclusions principales se dégagent des faits qui viennent d'être résumés. Tout d'abord, le pouvoir antiseptique du houblon dépend essentiellement, ainsi qu'on l'a déjà observé pour nombre d'autres substances bactéricides, de la concentration en ions hydrogène du milieu de culture. D'autre part, les faits signalés présentent une importance considérable au point de vue pratique. Les observations les plus récentes ont conduit à attribuer à l'acidité *réelle* de la bière un rôle capital comme facteur de stabilité. Nos expériences montrent que cette acidité est, en outre, une condition indispensable de l'action antiseptique du houblon ; de telle sorte que l'augmentation voulue de l'acidité, dans des limites acceptables, peut permettre une réduction de la dose de houblon, considération qui a, à l'heure actuelle, d'autant plus de valeur que cette matière première est devenue extrêmement coûteuse.

(¹) Nous nous sommes assurés que la neutralisation par la soude d'une décoction de houblon ne détruit pas son pouvoir antiseptique, qu'on retrouve intact lorsque la réaction est ramenée à sa valeur initiale.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude des levures de vin.* Note (¹) de MM. E. KAYSER et H. DELAVAL, transmise par M. Lindet.

On sait que les qualités du vin dépendent non seulement du cépage, du terrain, mais encore des ferments qui transforment le sucre et des conditions de la fermentation.

Nous avons étudié les ferments qui se trouvent sur le cépage « Breton », fournissant les vins de Bourgueil si renommés par leur parfum spécial.

Nous avons isolé plusieurs races de levures dont quelques-unes provenant de colonies rouge carmin; leur examen microscopique montre souvent des globules rouges, d'autres contenant un corpuscule très réfringent, plus ou moins grand; il y avait deux levures basses *a* forme ronde, *c* forme plutôt ovale, enfin une levure haute *b*; l'aspect des colonies montre tantôt la partie superficielle blanche avec irrisations rouges, tantôt un fond rouge carmin; l'intensité de la pigmentation varie avec l'âge, le milieu de culture, la race considérée; elle est très prononcée avec les sucres peu ou non fermentescibles : le bouillon de haricots prend la couleur d'un vin rouge.

Ces levures se reproduisent par bourgeonnement, ne donnent pas de spores, liquéfient plus ou moins la gélatine; le dépôt a une couleur « lie de vin »; il se forme souvent un anneau rougeâtre et un voile qui se renouvelle plus ou moins vite; leurs dimensions varient entre 2 à 3^{μ} de large jusqu'à $7\text{-}8\text{-}11^{\mu}$ de long; leur pouvoir fermentatif est supérieur à celui des levures apiculées.

Dans la littérature nous avons vu signaler une levure semblable, isolée du jus de raisin par Kramer, une autre isolée d'un moût de pommes par Grosbusch, les nôtres s'en distinguent nettement: il importe de ne pas les confondre avec les levures roses dénuées du pouvoir ferment.

Les trois levures ont fait fermenter le lévulose, glucose, saccharose, mais non le lactose ni raffinose; la levure a fait fermenter le galactose; les levures *a* et *d* le maltose.

La comparaison avec une bonne levure *d* non colorée isolée de la même vendange a montré dans un moût à 19 pour 100 de lévulose ou de glucose les résultats suivants :

Levures	*a.*	*b.*	*c.*	*d.*
Glucose pour 100 fermenté	30,3	33,7	33,9	89,2
Lévulose pour 100 fermenté	48,3	43,6	54,3	80,6

(¹) Séance du 16 juillet 1924.

Ces levures préfèrent le lévulose au glucose à l'inverse de la levure *d*.

L'un de nous ([1]) a déjà montré l'importance de la nature de la matière azotée sur l'éthérification; les levures colorées y sont également très sensibles comme le montre l'essai fait avec un milieu artificiel additionné de sulfate d'ammoniaque ou d'asparagine à teneur azotée égale; tout est rapporté au litre.

	Levure *b*		Levure *d*	
	avec sel ammoniacal.	asparagine.	avec sel ammoniacal.	asparagine.
	g	g	g	g
Acides volatils en acide sulfurique..	0,127	0,190	0,762	1,099
Éthers volatils en acide sulfurique..	0,357	0,503	0,014	0,064
Alcool...........................	traces	1°,2	4°,9	2°,4

L'essai montre encore que la levure *b* donne beaucoup plus d'éthers que la levure énergique *d*.

Ces résultats sont corroborés par les deux essais suivants :

A, moût artificiel contenant tous les éléments du jus de raisin;

B, jus de raisin.

	Levure		
Moût A.	*d*.	*a+b+c*.	*a+b+d*.
	g	g	g
Acides volatils en SO^4H^2..................	0,676	0,202	0,615
Éthers volatils..........................	0,035	0,140	0,072
Alcool..................................	11°,4	4°,2	11°,1

	Levure				
Moût B.	*a*.	*b*.	*c*.	*d*.	*a+b+c+d*.
	g	g	g	g	g
Acidité volatile......	0,226	0,113	0,392	0,934	0,266
Éthers volatils.......	0,087	0,100	0,151	0,027	0,064
Alcool...............	3°,93	2°,4	4°,34	13°,64	13°,4

Le rapport entre $\frac{\text{acidité volatile}}{\text{éthers volatils}}$, très élevé pour la bonne levure *d*, devient faible pour les levures à pigmentation rouge, parce qu'elles forment plus d'éthers.

L'étude des acides volatils combinés a fourni :

$$\frac{\text{1 Ac. valérianique}}{\text{10 Ac. acetique}} \text{ (pour } d\text{)}, \qquad \frac{\text{1 Ac. valérianique}}{\text{5 Ac. acétique}} \text{ (pour } a, b, c\text{)};$$

il y a une plus forte quantité d'acide valérianique, il se peut que les alcools supérieurs diffèrent également.

([1]) *Comptes rendus*, t. 155, 1912, p. 185.

Il est fort probable que la présence de ces levures a une grande importance sur les qualités du vin; nous compléterons ces recherches à la prochaine vendange.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *De l'appauvrissement du lait en acide carbonique par la pasteurisation usuelle à l'air libre. Avantage du traitement en circuit fermé.* Note (1) de MM. **Henri Stassano** et **A. Rollet**, transmise par M. Lindet.

Il nous a paru d'un certain intérêt de reprendre, d'une façon méthodique et précise, l'étude des gaz du lait, à l'égard de la physiologie et de l'hygiène aussi bien que de l'industrie laitière.

Nous avons adopté les procédés de la Chimie générale : extraction à la trompe et analyse volumétrique, par la soude et l'hydrosulfite, des gaz recueillis sur la cuve à mercure, dans des éprouvettes finement graduées (Baudin), permettant la lecture du $\frac{1}{50}$ de centimètre cube; élimination de tout autre mode de jonction que la soudure sur verre entre les différentes parties de l'appareil d'extraction et la trompe elle-même : une trompe à chute continue de mercure.

L'appareil d'extraction se compose de deux parties : la fiole de dégagement gazeux et, au-dessus, l'organe de condensation de la vapeur d'eau et de liaison à la trompe. La fiole, de forme cylindrique, dans laquelle le lait est traité, a la capacité de 250^{cm^3} environ et est à doubles parois. Une circulation de vapeurs d'acétone chauffe le lait pendant l'extraction d'une façon modérée et constante (55°).

Le volume du lait aspiré dans la fiole varie d'une opération à l'autre, de 120 à 150^{cm^3}. Il est déterminé très exactement par pesée indirecte. Les valeurs réelles des gaz extraits et analysés, après les corrections de rigueur, sont rapportées par le calcul au volume de 100^{cm^3} de lait.

La durée adoptée pour toutes les extractions est de 2 heures précises, bien que le dégagement gazeux apparaît terminé en 1 heure. L'extraction des gaz est certainement complète au bout de 2 heures. Nous nous sommes assurés, d'autre part, en traitant le lait, en fin d'opération, par de l'acide sulfurique 2 *n*, qu'il n'y restait plus d'acide carbonique.

Dans cette Note nous nous bornons à faire connaître les résultats que

---

(1) Séance du 7 juillet 1924.

nous avons obtenus en étudiant comparativement l'action du chauffage par les deux principaux procédés usuels de pasteurisation et par le procédé plus récent de la couche mince, vis-à-vis de l'acide carbonique du lait. On sait déjà que la pasteurisation courante fait perdre au lait beaucoup de cet élément nécessaire pour y maintenir à l'état soluble — et par conséquent, assimilable — les sels de chaux et les phosphates.

D'une même cuve de 1000 à 3000 litres de lait, constituant une remar-



quable moyenne de la production d'une même heure de traite, ont été prélevés les volumes importants de lait que nous avons chauffés simultanément par ces différents procédés. Cela nous a permis, dans la plupart des cas, de n'avoir à examiner qu'un seul échantillon de lait cru comme témoin des trois types de laits pasteurisés.

Dans le tableau qui accompagne cette Note sont consignés les résultats obtenus, répartis en quatre groupes. Le premier concerne les laits crus témoins; le deuxième, les laits pasteurisés par le procédé dit de *Pasteurisation basse :* le lait, porté dans un pasteurisateur usuel à 63°, est maintenu à cette température pendant 25 minutes, au lieu d'être refroidi immédiatement après; le troisième, les laits traités par le procédé le plus généralement employé dit de *Pasteurisation haute* où le lait est porté, en moins

d'une minute, par les mêmes appareils de chauffage, à une température plus élevée, entre 80° à 95° (nos échantillons l'ont été à 95°), et refroidis ensuite; et, enfin, le quatrième groupe concerne le traitement en couche mince, à 75°, pendant 10 secondes, qui vient d'être mis au point. Ce procédé n'est que l'application à la simple pasteurisation de la méthode de stérilisation des liquides en circulation continue, dont l'un de nous est l'auteur ([1]).

Laits crus témoins.

Date.	N° du lait.	Volume total.	CO^2.	O^2.	N^2.
5 février......	1	7,64	4,84	0,33	2,47
6 »	2	6,29	3,52	0,33	2,44
7 mars......	3	4,42	2,37	0,58	1,47
8 »	4	6,29	4,235	0,585	1,47
1 »	5	6,62	4,21	0,675	1,735
6 »	7	6,89	5,185	0,14	1,565
4 avril........	8	6,40	4,495*	0,50	1,405
2 »	9	6,535	4,67	0,485	1,38
8 mai........	11	7,46	5,91	0,14	1,41
2 juin........	12	6,255	4,355	0,41	1,49
3 »	13	6,34	4,545	0,345	1,45
3 »	14	6,57	3,865	0,56	2,145

Laits pasteurisés correspondants.

Date.	N° du lait.	Volume total.	CO^2.	O^2.	N^2.
Pasteurisation basse à 63°.					
17 mars.......	3	3,78	1,265	0,71	1,805
26 »	7	3,79	1,67	0,68	1,44
12 avril.......	9	3,195	0,805	0,75	1,64
13 juin........	13	3,885	0,79	0,58	1,515
Pasteurisation haute à 95°.					
17 mars.......	3	2,67	0,30	0,755	1,615
12 avril.......	9	2,97	0,53	0,765	1,675
23 juin........	14	2,875	0,61	0,665	1,60
Pasteurisation en couche mince à 75°.					
15 février......	1	6,77	4,88	0,31	1,58
12 avril.......	9	5,675	3,81	0,51	1,355
12 juin........	12	5,825	4,19	0,255	1,38
23 »	14	5,865	3,820	0,395	1,65

Les volumes des gaz extraits sont exprimés en centimètres cubes et correspondent au volume de 100cm³ de lait.

Il appert nettement de la lecture de ce tableau que le chauffage à l'air libre, tel qu'il est pratiqué par les pasteurisateurs usuels, fait perdre au lait une grande partie de son acide carbonique proportionnellement au degré de température atteint. En chauffant, au contraire, le lait en circuit fermé, on lui conserve presque entièrement cet élément.

Nos expériences établissent de la sorte que le chauffage, qui, à bien d'autres égards, est le traitement de choix pour conserver et assainir le lait, ne le prive pas forcément de son acide carbonique comme on l'a pensé jusqu'ici. Il est donc possible d'avoir un lait chauffé qui conserve toute sa valeur alimentaire : résultat particulièrement avantageux pour les enfants et les malades se nourrissant exclusivement de lait.

([1]) Stassano, *Comptes rendus*, t. 160, 1915, p. 829; t. 165, 1917, p. 41; t. 177, 1923, p. 916; *Annales de l'Institut Pasteur*, t. 38, mai 1924, p. 427.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la résistance des sols à l'acidification.* Note de M. **A. Demolon** et de M[lle] **V. Dupont**, présentée par M. Lindet.

Depuis la découverte par MM. Fernbach et Hubert (1) du caractère tampon de certaines solutions, on a reconnu que la plupart des milieux biologiques étaient doués de cette propriété grâce à laquelle ils sont susceptibles de résister à de brusques variations de leur concentration en H_+ ions.

Il nous a paru utile de rechercher comment le sol se comporte à cet égard. M. Brioux (2) vient d'attirer particulièrement l'attention sur l'effet des pulvérisations d'acide sulfurique qui tendent à se généraliser dans la culture des céréales (méthode Rabaté). Nos observations complètent les siennes au point de vue de la réaction des sols ainsi traités.

Nous laisserons de côté le cas des sols calcaires dont l'alcalinité se trouve naturellement assurée par les réserves de carbonate de chaux.

I. Examen des solutions des sols. — *Technique.* — 300g de terre sont additionnés du même poids d'eau distillée et laissés en contact pendant 24 heures à la température du laboratoire. Le liquide filtré est privé de CO^2 par ébullition et concentré à 100cm³. Les solutions ainsi obtenues, légèrement jaunâtres, laissaient pour les deux échantillons cités ci-dessous un résidu sec de 0g,20 et 0g,30 par litre; elles furent additionnées de quantités croissantes de deux acides inégalement dissociés : acide lactique et acide sulfurique. Les P_H étaient dans chaque cas déterminés colorimétriquement au moyen de la série de Clark et Lubs.

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus pour une terre à blé de la catégorie des limons et pour une terre franche de jardin :

Tableau I (P_H colorimétriques).

	Terre de limon en culture.		Terre franche de jardin.		Solution aqueuse.	
P_H	Acide lactique.	SO^4H^2.	Acide lactique.	SO^4H^2.	Acide lactique.	SO^4H^2.
Initial	7,1	7,1	7,1	7,1	»	»
$\frac{N}{4000}$	6,8	6,5	6,6	6,5	6,0	5,2
$\frac{N}{2000}$	6,0	5,5	6,3	5,8	5,1	4,6
$\frac{N}{1000}$	5,6	4,9	5,7	4,9	3,7	3,0
$\frac{N}{800}$	5,1	4,3	4,9	4,6	3,4	2,8

(1) *Comptes rendus*, t. **131**, 1900, p. 293.
(2) *Comptes rendus*, t. **179**, 1924, p. 74.

On constate que les solutions obtenues sont, malgré leur grande dilution douées de propriétés « tampon » qui, comparativement aux solutions aqueuses pures, ralentissent l'abaissement du P_H au fur et à mesure des additions croissantes d'acide.

Nous avons été amenés à rattacher ce phénomène à la présence des humates. En effet, en opérant avec une solution aqueuse saturée et neutre d'humate de chaux extrait de la tourbe, la courbe des P_H (Tableau II) présente très sensiblement la même allure que pour les extraits des sols précédents. La chute du P_H est plus brusque dans le cas de l'acide minéral que pour l'acide organique, mais il y a parallélisme dans l'action « tampon » avec une différence d'environ une unité et demie pour une concentration $\frac{N}{800}$.

II. Examen du sol total. — Cette action tampon des solutions n'est pas assez énergique pour assurer le maintien de la réaction du sol dans la zone non défavorable, quand on envisage une addition au sol d'acide sulfurique dans les conditions de la pratique agricole actuelle. En adoptant les chiffres indiqués par M. Brioux, et en supposant un milieu chimiquement inerte, on trouve une concentration théorique pour la couche superficielle voisine de $\frac{N}{10}$, alors que la mesure directe donne pour la terre acide n° 3 $P_H = 4,36$.

Tableau II (P_H électrométriques).

Concentrations...	Solution aqueuse. Acide lactique.	Solution aqueuse. SO^4H^2.	Humate de chaux. Acide lactique.	Humate de chaux. SO^4H^2.	Argile colloïdale. Acide lactique.	Argile colloïdale. SO^4H^2.	Limon privé d'argile. SO^4H^2.
Initiale.......	»	»	7,20	7,20	7,05	7,05	7,05
$\frac{N}{4000}$..........	6,0	5,2	6,50	6,44	6,50	6,87	6,28
$\frac{N}{2000}$..........	5,1	4,6	5,80	5,70	6,20	6,80	5,35
$\frac{N}{1000}$..........	3,7	3,0	5,00	4,55	5,01	6,71	4,48
$\frac{N}{800}$..........	3,37	2,77	4,80	4,25	4,95	6,61	3,90
$\frac{N}{400}$..........	»	»	»	»	4,83	6,36	3,42

D'ailleurs, pratiquement, on n'observe pas d'effet dépressif, mais plutôt une suractivité de la végétation, même dans les sols présentant une réaction voisine de la neutralité. Nos recherches montrent que l'argile colloïdale

intervient ici d'une manière fort heureuse. L'action chimique de l'acide sulfurique sur l'argile est un fait bien connu; les mesures électrométriques montrent qu'elle s'exerce encore à froid et pour des solutions très diluées. Dans le tableau ci-dessus on verra que l'action tampon est beaucoup moins marquée pour l'acide lactique, il en est d'ailleurs de même pour HCl; on remarquera aussi que les éléments limoneux de la même terre, séparés mécaniquement de l'argile colloïdale, ont perdu la propriété signalée.

Cette action de l'argile colloïdale ressort encore nettement de l'expérience suivante: dans la cellule de l'électrode basculante de Knight, on place 50$^{cm^3}$ de solution d'acide sulfurique $\frac{N}{20}$ (P_H mesuré électrométriquement: 1,31). Puis on ajoute 4^g d'argile colloïdale. On obtient les P_H suivants :

Après une minute........................	4,24
Après deux minutes.....................	4,50
Après cinq minutes......................	5,35
Après dix minutes........................	5,41

On voit donc que l'argile colloïdale a réagi très rapidement à froid sur l'acide sulfurique $\frac{N}{20}$ en provoquant une rétrogradation considérable de la concentration en H_+ ions.

Conclusions. — 1° Les solutions des sols dépourvus de CO^3Ca actif possèdent des propriétés tampons faibles attribuables essentiellement aux humates.

2° L'argile colloïdale, en réagissant chimiquement sur l'acide sulfurique dilué, exerce une action tampon à la fois rapide et intense vis-à-vis de cet acide.

ANATOMIE PATHOLOGIQUE. — *Sur le comportement glandulaire du chordome.* Note de MM. **R. Argaud** et **D. Clermont**, présentée par M. Henneguy.

Depuis que la structure du chordome est mieux étudiée, les auteurs se sont ingéniés à le faire entrer dans le cadre nosographique actuel en le rattachant, suivant les tendances, soit aux épithéliomas, soit aux sarcomes. Et cependant, faite d'un tissu spécial, au fonctionnement éphémère, cette néoplasie est parfaitement individualisée et mériterait une place à part dans la classification des cancers. C'est précisément en cherchant à définir ses caractères pathognomoniques bien plutôt qu'à établir son identification

à telle autre tumeur que nous avons été amenés à quelques remarques dont nous faisons part dans cette Note.

En plus du rôle fibro-plastique, déjà signalé par Alezais et Peyron [1], la cellule chordomateuse peut être, entre autres fonctions, vasoformative. C'est là une fonction génétique que nous avons observée dans certaines portions des chordomes étudiés où des séries de cellules tumorales erratiques étaient en train de fusionner leurs vacuoles, de multiplier leurs noyaux et, par le moyen aussi de points d'accroissement, de se métaplasier en capillaires. Il est tout naturel que, formé de cellules très jeunes, le chordome puisse manifester une certaine multipotence ; mais la particularité sur laquelle nous désirons attirer l'attention réside dans l'agencement des cordons tumoraux avec ces vaisseaux ainsi néoformés ou avec d'autres libérés par halistérèse de leur prison osseuse. Cette disposition est exactement celle des cordons cellulaires dans les glandes vasculaires sanguines et la ressemblance histotopographique avec une glande close est souvent surprenante. Nous ne retiendrons ici que deux aspects qui nous ont frappés parmi tant d'autres. L'un fut observé dans un chordome du clivum de Blumenbach, l'autre dans un chordome sacré. Dans le premier cas, à côté d'images microscopiques traduisant un chordome typique avec ses plages colloïdales et ses physaliphores habituelles, les cellules tumorales dessinent, par endroits, des cordons interposés entre des fentes capillaires, et cela avec une allure de glandes vasculaires closes telle qu'il est impossible à quiconque non prévenu de porter un tout autre diagnostic (paraganglion surrénal, hypophyse, etc.).

Dans le deuxième, il s'agissait d'un chordome kystique dans la cavité duquel faisait saillie, à la façon d'un battant de cloche, une masse tumorale. Cette tumeur apparaît, sur les coupes, sous forme d'îlots chordomateux isolés les uns des autres au sein d'une substance amorphe colloïdale. Dans chaque îlot, les cordons cellulaires s'irradient autour d'un vaisseau central absolument comme dans la cirrhose cardiaque, les cordons de Remak rayonnent autour de la veine porte. A première vue, la ressemblance avec un foie muscade est à s'y méprendre.

Cet aspect d'organe glandulaire entrevu au faible grossissement se retrouve avec la même netteté lorsque, poussant plus loin l'investigation, on examine, avec les méthodes appropriées, la structure fine de chaque

---

(1) *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 419.

cellule. On y constate également les caractères cytologiques des cellules glandulaires; les modalités morphologiques d'un appareil de Golgi et d'un chondriome en pleine activité; un certain polymorphisme nucléaire; et surtout la présence intraprotoplasmique de nombreuses sphérules de sécrétion. L'appareil de Golgi se manifeste différemment suivant les cellules et les parties du chordome envisagées. Il est tantôt disposé, comme dans les cellules sécrétrices, avec une certaine polarité; tantôt, comme dans les cellules cartilagineuses, en réseau fermé ou en coiffe ouverte périnucléaire, avec des nodules pleins et des déliés menus, comme dans les cellules épithéliales du cardia par exemple, etc. Cette diversité morphologique est certainement en rapport avec l'évolution physiologique de la cellule chordale qui, d'épithéliale endodermique, devient lentement sécrétrice. Mais c'est surtout avec la méthode du formol-urane ou celle de Achucarro del Rio Hortega qu'apparaît, d'une façon plus précise, la fine structure de cet objet et que se vérifie la conception de Cajal sur son fonctionnement. Ce réseau, dans quelques cellules particulièrement hypertrophiées, montre des canalicules grisâtres renfermant un grand nombre de granulations noires qui peuvent s'éparpiller çà et là dans le protoplasma.

L'hypothèse de Cajal que ces grains jouent un rôle important dans les phénomènes d'accroissement et de sécrétion du protoplasma nous paraît entièrement justifiée.

Le chondriome est au complet avec des chondriocontes, des chondriomites et des mitochondries éparses ou groupées en cupule autour du noyau. Entre les fines granulations mitochondriales et de gros grains intracellulaires existent toutes les transitions. Certains de ces grains s'extériorisent et tombent dans les plages colloïdales de la tumeur. L'examen histochimique et l'analyse chimique proprement dite démontrent qu'ils sont formés d'une sphérule albuminoïde renfermant un ou plusieurs grains calcaires. D'autre part, la substance fondamentale du chordome ne contient aucune trace de substance glycoprotéide; ni mucine, ni mucoïde. Elle paraît chimiquement constituée par des produits de dégénération des substances albuminoïdes et renferme une très grande proportion de calcaire.

Nos recherches embryologiques nous ont amenés, en outre, à constater que les cellules de la chorde paraissent, chez l'embryon humain, remplir le même rôle sécréteur. La chose est surtout apparente sur les coupes pratiquées à la main, c'est-à-dire avec le minimum de manipulations; on y voit, autour de l'amas chordal, un tassement de grains de sécrétion qui s'inter-

posent entre la chorde et les cellules cartilagineuses en pleine différenciation. D'ailleurs, par la méthode de Regaud, on assiste également à la genèse des grains de sécrétion qui tombent dans le canal intrachordal.

Si bien qu'en généralisant les résultats obtenus dans cette étude du chordome, en les faisant passer dans le domaine plus étendu de la Biologie normale, on ne doit pas envisager la chorde comme une simple tigelle de soutien, mais il convient avec Gegenbaur, Salvi et d'autres de lui attribuer un rôle plus actif. Nous pensons qu'on doit la considérer, chez les Mammifères, comme une glande éphémère, très étirée, sécrétant une substance albumino-calcaire qui amorce l'ossification vertébrale.

BIOLOGIE PARASITAIRE. — *Polyxénie et progenèse de la larve métacercaire de* Pleurogenes medians (*Olsson*). Note de M. **Robert Ph. Dollfus**, présentée par M. Henneguy.

A l'état adulte, *Pleurogenes medians* Olsson est connu dans l'intestin antérieur et moyen de diverses espèces de Batraciens : *Rana temporaria* L., *Rana esculenta* L., *Rana ridibunda* Pallas, *Bufo vulgaris* Laur., *Bufo calamita* Laur., *Bufo viridis* Laur. [= *B. variabilis* Pallas], *Triton palmatus* Schneid. et d'une espèce de Reptile : *Chamæleon vulgaris* Daud. Les recherches effectuées aux environs de Varsovie par Sinitzine (1905) (¹) ont montré qu'au stade *Metacercaria* le parasite se trouvait enkysté chez divers Insectes à larve aquatique (*Agrion* sp. et larve de Coléoptère indéterminée).

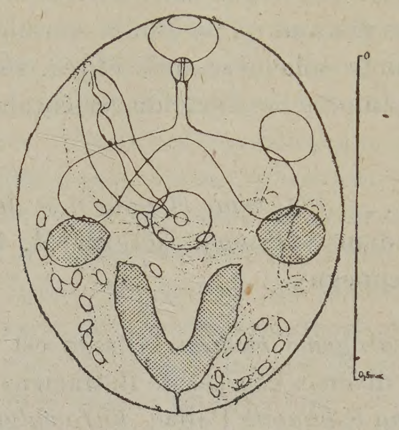
La cercaire (non identifiée jusqu'à présent), nageuse, issue du Mollusque premier hôte, pénètre donc dans la larve d'Insecte et, sous la forme de métacercaire enkystée, y poursuit son évolution indépendamment des transformations de son hôte. Le parasite devient adulte chez le Vertébré ayant absorbé un Insecte (larve ou nymphe ou imago) hébergeant la métacercaire.

Nous avons reconnu que le rôle de deuxième hôte intermédiaire n'est pas obligatoirement rempli par un Insecte, mais tout aussi bien par un Amphipode; cette polyxénie de la métacercaire étend le nombre des combinaisons d'hôtes que l'on peut prévoir pour le cycle évolutif de l'espèce.

(¹) Д. Ѳ. Синичына.. — Дистомы рыбъ и лягушекъ окрестностей Варшавы Варшава. 1905, in 8°, 210 pages, 8 figures, texte. Pl. A-B, I-IV. [Voir pages 145-146, 207, Pl. IV, fig. 68, métacercaire de *Pleurogenes medians* Olss. d'un *Agrion*.]

E. Brumpt nous ayant confié des *Gammarus pulex* L. (récoltés au Bois de Boulogne, le 2 juin 1922) renfermant d'assez nombreux kystes, nous avons pu identifier ceux-ci à *Pleurogenes medians* Olsson (¹).

Examinés *in vivo*, ces kystes etaient sphériques ou un peu ovales, à paroi incolore, transparente, très mince quelle que soit leur taille (diam. variant environ de 0,15 à 0^{mm},55) et se déformant avec les mouvements de la métacercaire. Chez les plus petits



Metacercaria Pleurogenes medians Olsson de *Gammarus pulex* L. (Bois de Boulogne, 2 juin 1922) vu par la face dorsale.

exemplaires, on ne voyait guère que la cuticule spinulée, les ventouses, l'appareil digestif et la vessie; chez des exemplaires un peu plus grands, les testicules, la poche du cirre, l'ovaire, devenaient visibles ; chez les plus grands, l'appareil génital apparaissait presque sous sa forme définitive, l'utérus renfermait des œufs. Tirées de leur kyste, ces métacercaires présentaient des mouvements assez vifs modifiant sensiblement l'emplacement relatif des divers organes. La figure ci-dessus a été obtenue d'après les plus grands individus observés, un peu aplati entre lame et lamelle ; nous n'avons pas représenté les vitellogènes.

On pourrait se demander si, dans le cas d'enkystement de la larve

---

(¹) Les observations anciennes de métacercaires de Distomes enkystées chez *Gammarus pulex* L. sont nombreuses, sans qu'aucune, semble-t-il, concerne *Pleurogenes medians* Ols.; je rappellerai celles de von Siebold (1848), Ad. de La Valette Saint-Georges (1859), Engel (1865), von Linstow (1872, 1877, 1892), A.-P.-W. Thomas (1881), etc. Une observation de métacercaire enkystée chez *Gammarus pungens* Edw. en Tunisie est due à Pr. Sonsino (1893, 1894).

Engel rapporte que, en faisant avaler des métacercaires enkystées chez *Gammarus pulex* L. par des Grenouilles, il obtint l'adulte correspondant, qui serait, d'après lui, *Opisthioglyphe endolobum* Duj.

de *Pl. medians* Ols. chez *Gammarus*, il ne s'agirait pas d'une adaptation temporaire individuelle plutôt que d'une adaptation évolutive.

Nous pouvons répondre à cette question ; l'adaptation de la métacercaire de *Pleurogenes medians* Ols. au *Gammarus* est bien une adaptation évolutive : dans les *Gammarus*, les individus continuent à se développer normalement, ils y grandissent (en même temps que leur kyste) sans malformations pathologiques et même leur appareil génital devient, au moins en partie, fonctionnel ; il y a production d'œufs, comme chez les plus grands individus observés par Sinitzine enkystés dans un *Agrion*. Nous avons compté jusqu'à soixante-quatre œufs dans l'utérus d'une même métacercaire. Ces œufs sont-ils viables, c'est-à-dire susceptibles de donner un miracidium normal ? Nous n'avons pu nous en assurer, mais rappelons que les œufs observés par Sinitzine ne contenaient pas de cellule-œuf, mais seulement des éléments vitellins et des gouttelettes de graisse. Les œufs que nous avons mesurés avaient entre 27 et 28^{μ} de long sur 18 ou 19^{μ} de large ; ces chiffres ne diffèrent pas sensiblement de ceux indiqués par Sinitzine, $28^{\mu} \times 18^{\mu}$, et ne sont pas très différents de ceux donnés par Looss (1894) pour les œufs normaux ($30^{\mu} \times 16^{\mu}$) produits par le parasite dans son hôte définitif.

On connaît déjà de nombreux exemples de métacercaires enkystées à appareil génital plus ou moins fonctionnel (principalement chez les Insectes) ([1]) ; la production d'œufs et de spermatozoïdes a même été plusieurs fois observée, permettant de supposer l'autofécondation à l'intérieur du kyste ([2]).

Nous considérons que ces phénomènes d'activité génitale précoce représentent une forme de progenèse particulière aux Trématodes *Digenea*. Alors que, dans les exemples de progenèse groupés par Alfred Giard, il y a arrêt de développement ou de croissance et que le développement morphologique complet n'est pas atteint, ce phénomène n'a pas lieu chez les espèces progénétiques de Trématodes.

Le fonctionnement de l'appareil génital chez la métacercaire n'entraîne pas l'arrêt définitif de la croissance et du développement morphologique :

([1]) On connaît aussi quelques exemples de métacercaires, à œufs et spermatozoïdes développés, libres dans leur deuxième hôte intermédiaire.

([2]) Chez la métacercaire connue sous le nom de *Distoma agamos* v. Linstow (1872), enkystée chez *Gammarus pulex* L., il y a production d'œufs et de spermatozoïdes : la progenèse paraît complète. L'adulte serait (fide Lühe 1909) vraisemblablement *Allocreadium transversale* Rud.

aussitôt que la métacercaire progénétique parvient dans son hôte définitif, elle y acquiert la forme adulte, continuant sa croissance, achevant son organogenèse et son développement morphologique.

La séance est levée à 15^h30^m.

A. Lx

ERRATA.

—

(Séance du 21 juillet 1924.)

Note de M. *de Séguier*, Sur les isomorphismes de certains groupes :

Page 141, dernière ligne, *au lieu de* $\Gamma'(A)(S., 66)$, *lire* $\Gamma' | A(E., 66)$.